

# 低维过渡金属硫属化合物的 电子性质及调控

苏向英 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

## 内 容 简 介

本书是作者近年来在对低维过渡金属硫属化合物材料的有关研究的基础上撰写而成的,系统地介绍了低维过渡金属硫属化合物的电子性质及调控。全书共分 8 章:前两章介绍了二维材料(特别是二维过渡金属硫属化合物)的研究背景及理论方法,第 3 章介绍了二维过渡金属硫属化合物纳米膜的电子性质及应力对其电子性质的调控,第 4~6 章介绍了二维过渡金属硫属化合物自组装杂化结构的性质,第 7~8 章研究了衬底对过渡金属硫属化合物的影响。

本书可供相关低维材料领域的科技工作者参考,也可作为高等院校相关专业的本科生和研究生的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

## 图书在版编目(CIP)数据

低维过渡金属硫属化合物的电子性质及调控 / 苏向英著. —北京:电子工业出版社, 2017.9

ISBN 978-7-121-32260-0

I. ①低… II. ①苏… III. ①过渡金属化合物—研究 IV. ①O614

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 173970 号

策划编辑:王晓庆

责任编辑:王晓庆

印 刷:

装 订:

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编:100036

开 本:787×1 092 1/16 印张:7.75 字数:198 千字

版 次:2017 年 9 月第 1 版

印 次:2017 年 9 月第 1 次印刷

定 价:55.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 [zlts@phei.com.cn](mailto:zlts@phei.com.cn), 盗版侵权举报请发邮件至 [dbqq@phei.com.cn](mailto:dbqq@phei.com.cn)。

本书咨询联系方式: [wangxq@phei.com.cn](mailto:wangxq@phei.com.cn)。

# 前言

二维材料是指具有零点几纳米到几纳米厚度（原子或分子层厚度的尺度）和无限平面尺寸的纳米薄膜，也可以称为二维原子薄膜，是迄今为止最薄的功能纳米材料。石墨烯由于其独特的结构和电子特性，成为近年来研究最为广泛的二维材料。随着石墨烯的广泛研究，探寻其他新型低维晶体材料（如 BN、金属硫属化合物、过渡金属氧化物等）已经成为低维材料研究领域的前沿课题。在此过程中，层状过渡金属硫属化合物（TMDCs）由于独特的结构特征及本征的带隙受到广泛关注。因具有独特的力、热、电、光等性质，低维 TMDCs 材料在未来几年甚至十几年内都将成为物理、化学、生物等领域研究的热点，并且在能源转换、生物催化、柔性电子器件、感应器等领域将有着无限可能的应用。而深入理解 TMDCs 材料的电子性质，并能够通过不同方法对其性能进行调控，对基于低维 TMDCs 材料电子器件的制备具有非常重要的意义。

本书首先介绍不同种类低维材料（特别是二维 TMDCs）的研究背景，然后介绍计算中用到的相关理论基础。后面的章节主要介绍作者近年来的研究结果，主要探讨低维 TMDCs 材料的电子结构及通过施加应力、组建异质结和超晶格、引入衬底的方式对其电子结构进行调控。

说明：因彩色图片进行纸张印刷后呈黑白色，故将书中涉及的彩色图片文件进行整理，读者可用手机扫描阅读。正文中保留对彩色图片的文字描述，读者可对照阅读。

本书是在河南科技大学物理工程学院苏向英老师近年来对低维 TMDCs 材料的电子性质及调控的研究基础上撰写而成的。



本书的相关研究和分析工作得到了河南科技大学的大力支持。本书的出版得到了河南科技大学博士科研启动基金的资助。在此表示深深的感谢。

书中彩色高清图片

本书在撰写过程中参考的相关文献，已在每章后列出，如有疏漏，敬请海涵，在此，对相关学者表示衷心的感谢。由于作者水平有限，书中难免存在错误和不当之处，敬请专家、学者和读者批评指正。

苏向英

2017 年 8 月

于河南科技大学图书馆





# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 Free Standing 的二维材料	1
1.1.1 石墨烯简介	1
1.1.2 氮化硼 (BN) 的研究	2
1.1.3 二维硫属化合物的分类及结构	3
1.1.4 其他二维材料	4
1.2 二维硫属化合物材料的制备及应用	5
1.2.1 二维硫属化合物纳米材料的制备	5
1.2.2 二维硫属化合物纳米材料的应用	8
1.3 二维过渡金属硫属化合物性质的实验研究	11
1.3.1 力学性质	11
1.3.2 光学性质	13
1.4 二维过渡金属硫属化合物的第一性原理计算	14
1.4.1 电子结构	14
1.4.2 声子结构	15
1.4.3 磁性特征	15
1.4.4 外加应力和电场的作用	16
1.4.5 合金 (Alloys) 材料	18
1.4.6 异质结构和复合材料	18
1.4.7 界面特性	19
1.5 寻找新的二维材料	20
参考文献	21
第 2 章 理论方法和计算软件	27
2.1 密度泛函理论	27
2.1.1 绝热近似	27
2.1.2 Hartree-Fock 近似	29
2.1.3 Thomas-Fermi-Dirac 理论	30
2.1.4 Hohenberg-Kohn 定理	31
2.1.5 自洽 Kohn-Sham 方程	32
2.1.6 交换关联泛函	35
2.2 计算软件简介	37

参考文献 .....	37
第 3 章 应力对二维过渡金属硫属化合物纳米膜电子结构的影响 .....	41
3.1 引言 .....	41
3.2 平面双轴应力对多层 $\text{MX}_2$ 的影响 .....	42
3.2.1 计算方法和模型 .....	42
3.2.2 结果和讨论 .....	44
3.3 垂直压应力对多层 $\text{MX}_2$ 的影响 .....	48
3.3.1 计算方法和模型 .....	48
3.3.2 结果和讨论 .....	49
3.4 本章小结 .....	52
参考文献 .....	53
第 4 章 过渡金属硫属化合物异质结的电子性质及调控 .....	55
4.1 引言 .....	55
4.2 计算模型和方法 .....	56
4.2.1 计算模型 .....	56
4.2.2 计算方法 .....	56
4.3 平衡状态下异质结的电子结构 .....	57
4.3.1 最优几何结构 .....	57
4.3.2 电子结构 .....	58
4.4 面内双轴应力对异质结电子结构的调控 .....	59
4.5 法向压应力对异质结电子结构的调控 .....	62
4.6 本章小结 .....	64
参考文献 .....	64
第 5 章 过渡金属硫属化合物纳米膜超晶格量子阱特性研究 .....	67
5.1 引言 .....	67
5.2 计算模型和方法 .....	69
5.2.1 计算模型 .....	69
5.2.2 计算方法 .....	69
5.3 超晶格的最优结构及稳定性 .....	72
5.3.1 超晶格的最优结构 .....	72
5.3.2 超晶格的稳定性 .....	73
5.4 量子阱的形成及其电子结构特征 .....	74
5.4.1 量子阱的形成 .....	74
5.4.2 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 量子阱的能带结构特征 .....	76
5.4.3 界面间的电荷转移情况 .....	79
5.5 应力对量子阱的影响 .....	79

5.6	2MoS <sub>2</sub> /2WSe <sub>2</sub> 量子阱特性	81
5.7	本章小结	83
	参考文献	84
第 6 章	MoS <sub>2</sub> 基面内超晶格的电子性质及调控	87
6.1	引言	87
6.2	计算模型和方法	88
6.2.1	计算模型	88
6.2.2	计算方法	88
6.3	面内超晶格的结构稳定性	89
6.4	面内超晶格的电子性质	90
6.5	面内双轴应力对超晶格电子性质的调控	91
6.6	本章小结	95
	参考文献	96
第 7 章	SiO <sub>2</sub> 衬底对单层 MoS <sub>2</sub> 电子性质的影响	99
7.1	引言	99
7.2	计算模型和方法	99
7.2.1	计算模型	99
7.2.2	计算方法	100
7.3	MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 结构的稳定性	100
7.4	MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 的电子结构	102
7.5	本章小结	105
	参考文献	105
第 8 章	LiNbO <sub>3</sub> 衬底对单层和双层 MoSe <sub>2</sub> 电子性质的影响	107
8.1	引言	107
8.2	计算模型和方法	107
8.2.1	计算模型	107
8.2.2	计算方法	108
8.3	MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub> 和 2MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub> 结构的稳定性	109
8.4	MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub> 和 2MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub> 的电子结构	110
8.5	本章小结	113
	参考文献	113



# 第 1 章 绪 论

二维材料在微观上，沿着二维的方向，原子间的结合比较相似，而且为化学键等其他强键作用，弱键作用或者范德华力则作用在其他三维方向上，二维材料从而成为在二维方向上无限扩展的同时在第三个维度上生长受限的材料。宏观上，二维材料（特别是二维类石墨烯材料）在水平面上具有无限拓展空间的同时，在竖直方向上仅有一层或者几层原子层。这种体系由于电子限制在二维方向运动，会具有一些独特的性质，从而使其在纳米电子、光电子器件等领域有着巨大的应用价值。

## 1.1 Free Standing 的二维材料

### 1.1.1 石墨烯简介

毫无疑问，石墨烯是近年来纳米科学技术研究领域最热的课题之一。2004 年，盖姆和诺沃索洛成功从石墨中剥离出单层的石墨烯<sup>[1]</sup>，不仅证实了孤立的二维纳米超薄膜可以在室温环境下稳定存在，此后也将许多研究工作者带入了二维纳米科技的研究领域，掀起了二维材料研究的狂潮。石墨烯是一种平面单层紧密打包成一个二维（2D）晶格的碳原子，碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道呈蜂巢晶格，石墨烯结构非常稳定，碳碳键长仅为 1.42 Å，其结构如图 1.1 所示。

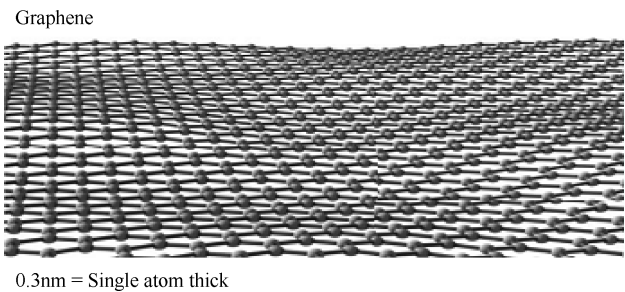


图 1.1 石墨烯的结构

由于二维平面对电子的限制，石墨烯有着不同于石墨的电子结构。众所周知，石墨烯表现为零带隙的金属特性，其载流子显示出独特的狄拉克费米子行为，在狄拉克点附近，其电子的能量与动量呈线性色散关系。零带隙的特性也限制了石墨烯在半导体电子器件方面的应用，尝试打开石墨烯的带隙也已成为一个研究分支。理论研究表明，通过外加电场、机械应变、边缘修饰、功能化表面等方法都可以有效地调节石墨烯的能带结构<sup>[2~5]</sup>。例如，Y. Zhang 等人<sup>[5]</sup>报道了外加的电场可以打开双层石墨烯的带隙，而且带隙变化可逆，大小可以连续调到 250meV。一些实验和理论研究也都证明石墨烯的光学、声子和电子特征可以被 12%~20%范围的力学应变所调控。

由于其独特的电子结构，石墨烯表现出了许多三维材料不曾有的优异性能。例如，它具有 1TPa 的拉伸模量<sup>[6]</sup>，是人类已知测量过的强度最高的物质；导热系数高于 3000W/mK<sup>[7]</sup>；室温下，数值超过  $2.5 \times 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的高电子迁移率<sup>[8]</sup>（理论上限<sup>[9]</sup>约为  $2 \times 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ）；光吸收  $\pi\alpha \approx 2.3\%$ <sup>[10]</sup>等。这些突出的性能保证了石墨烯无限的实际应用价值，它也已经成为应用于新一代纳米器件的最有潜力的材料。

### 1.1.2 氮化硼（BN）的研究

六角氮化硼（h-BN）与石墨同构型，单层的 h-BN 和石墨烯具有相似的结构，被称为“白石墨烯”。在 h-BN 层内，N 原子和 B 原子交替构成蜂窝状结构，N 和 B 原子间以  $\text{sp}^2$  键结合为强的共价键，而层间以较弱的范德华力相结合，其层状结构如图 1.2 所示。虽然 h-BN 与石墨有着相似的几何结构特征，但是它们的电子结构却完全不同：石墨为零带隙的半金属，而 h-BN 却具有 5.97eV 的能隙，是一种绝缘体（或者称为宽带隙的半导体）。

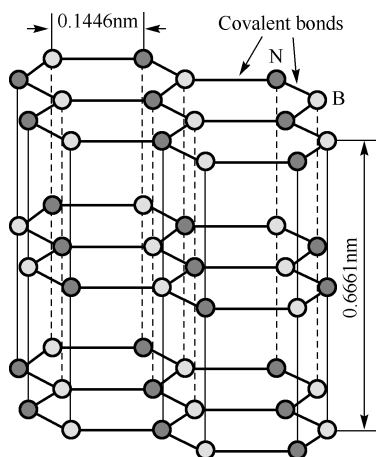


图 1.2 层状 BN 的结构

近年来，二维 h-BN 纳米膜也得到了广泛的研究。类似于石墨烯，单层和多层 h-BN 原子薄膜也展现出与体材料不同的性质。化学气相沉积法在铜箔表面上制得的单层 h-BN 膜的光学带隙大约为 6.07eV，稍大于体材料和多层纳米膜的带隙，这主要是因为单层膜缺失了层间的耦合作用。h-BN 纳米膜的电子结构也可以通过边缘修饰、外加电场、机械应变、功能化表面等方法进行调控。例如，不考虑宽度和手征，完美的氮化硼纳米带（BNNRs）显现半导体行为；裸露的和 H 钝化的之字形 BNNRs 分别是有磁性和无磁性的材料；而两个 H 钝化的之字形 BNNRs 则具有铁磁性。第一性原理对表面吸附，或 B 原子和 N 原子被其他原子取代条件下 h-BN 纳米膜的结构、电子和磁性特征的研究，也已开展。许多吸附或取代原子，如 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Mo、W、Pt、H、C、Si、B、N、O、Ca、Cu、Pd、Ni 和 Zn 都被考虑，结果发现当某些吸附原子吸附含量较多时，BN 单层膜将被调节成为具有磁性的金属或者半金属；当吸附原子的含量较少时，BN 纳米膜的能带结构不会受到很大影响。

另外，二维 h-BN 纳米膜的力学、光学、磁性和其他一些性质都已得到深入研究。人们发现这些纳米膜具有许多优越的性能，如低的介电常数、高的热导率、高的机械强度等。这也意味着二维 h-BN 纳米膜将会在许多实际应用方面大放异彩，例如，可作为电子器件的电介质、用做深紫外发射器，还可以作为固体润滑剂或复合材料的填充材料等。这些优异的性质和潜在的应用价值使 h-BN 已成为当代纳米科技研究的热点课题。

### 1.1.3 二维硫属化合物的分类及结构

随着石墨烯的发展，由于具有类石墨烯的层状结构特性，二维过渡金属硫属化合物 (TMD) 原子膜的研究工作也已蓬勃展开<sup>[11~15]</sup>。不同组分的变化使过渡金属硫属化合物形成了一个比较庞大的体系。图 1.3 总结了 44 种不同 TMD 的稳定性特征及半导体特性<sup>[16]</sup>，其中 4~7 族的金属硫化物主要是层状结构，而 8~10 族的金属硫化物一般为非层状结构。考虑到与本书研究内容的相关性，这里主要关心层状结构的过渡金属硫属化合物材料 (LTMD)。这些层状材料一层的厚度在 6~7 Å 之间，层间由弱的范德华力相结合，层内金属原子 M 和硫族原子 X 以强的共价键相结合，由此它们可以较容易地获得单层或多层的类石墨烯结构的二维纳米膜材料。目前，高质量的单层和多层过渡金属硫属化合物原子薄膜已成功获得<sup>[17~18]</sup> (其制备方法在 1.2.1 节中有详细介绍)。相较于石墨烯纳米膜的金属性特征，二维 LTMD 原子膜的电结构特征要丰富得多，如 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 等单层原子膜表现出直接带隙半导体特性，而它们相应的多层原子膜则为间接带隙半导体，NbS<sub>2</sub>、NbSe<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、TaSe<sub>2</sub> 等单层原子膜出现的则是金属性<sup>[19~20]</sup>，这使得它们在实际应用中具有十分重大的意义，1.2.2 节详细介绍了这些二维纳米膜在电子器件等方面的应用。

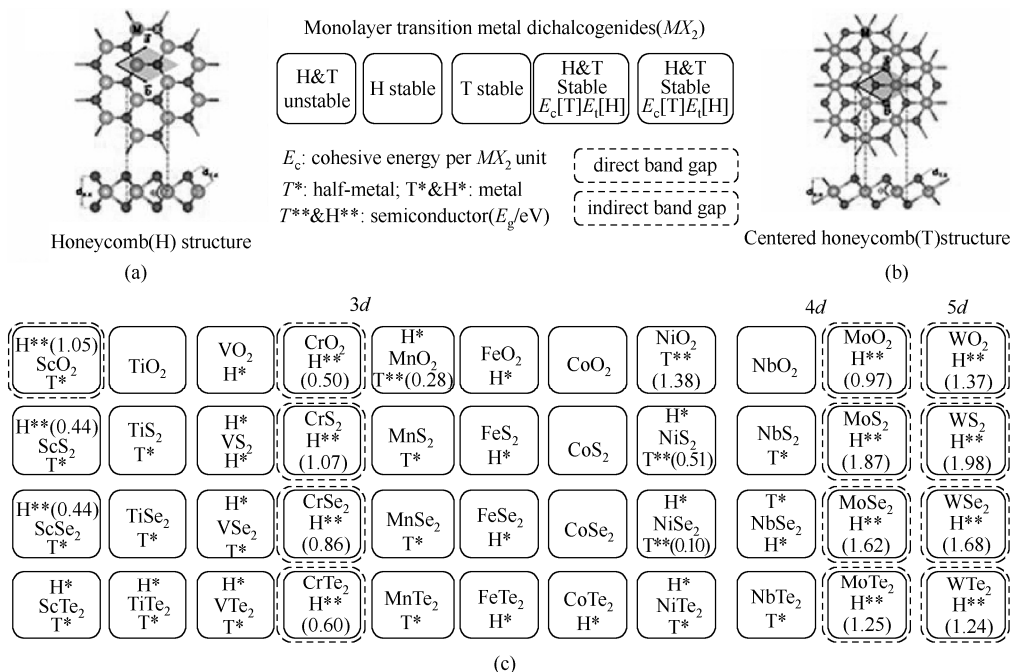


图 1.3 44 种过渡金属硫属化合物稳定性及半导体特性的总结<sup>[16]</sup>

单层 TMD 原子膜可以被视为三明治结构：在两个 X 层间夹着一个金属 M 层，其中每个 M 原子有 6 个最近邻的 X 原子，每个 X 原子有 3 个最近邻的 M 原子，形成 p-d 轨道杂化的 M-X 共价键。金属原子 M 提供 4 个电子来形成共价键，M 和 S 的价态分别为 +4 和 -2 价。在层的表面上（垂直于 c 轴）没有悬空键暴露，晶面自身是惰性的，表面能低，所以单层膜非常稳定。M-M 键长处于 3.15~4.03 Å 之间，取决于 M 原子和 X 原子的大小，比相应过渡金属的键长大 15%~25%，意味着过渡金属硫属化合物中 d 轨道有限的能量和空间的重合。

单层 LTMD 有两种晶格结构：一种是蜂窝状的 2H-MX<sub>2</sub> 型结构（三斜晶系），具有 D<sub>3h</sub> 的点群对称性，如图 1.3(a)所示；另一种是中心蜂窝状的 1T-MX<sub>2</sub> 型结构（八面体晶系），具有 D<sub>3d</sub> 的点群对称性，如图 1.3(b)所示。由于 2H 和 1T 晶相中金属原子所处的晶体场不同，它们会表现出不同的电子特性，如 2H-MoS<sub>2</sub> 和 2H-WS<sub>2</sub> 为半导体，而 1T-MoS<sub>2</sub> 和 1T-WS<sub>2</sub> 则为金属特性。2H 和 1T 晶相可以通过计算它们的能态密度进行鉴别，也可以利用高分辨率的扫描透射电镜（STEM）进行鉴别，例如，Eda 等人<sup>[21~22]</sup>利用 STEM 分析了化学液相剥离出的单层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜中有 2H 和 1T 晶相的共存态。碱金属插入一些 TMD 会引起晶相的变化，如锂离子在 2H-MoS<sub>2</sub> 层间的插入会导致其晶相变为 1T 态<sup>[23~26]</sup>，而锂离子在 TaS<sub>2</sub> 层间的引入则引起了相反的晶相变化，即由 1T 变为 2H<sup>[27]</sup>。一般 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 纳米膜以稳定的 2H 晶态存在（本书研究的原子超薄膜均为这种稳定的形态），在许多实验研究中，2H-MoS<sub>2</sub> 型的体材料常被用来制备 MoS<sub>2</sub> 纳米膜。那么，利用锂离子内插法液相剥离制备 MoS<sub>2</sub> 原子膜时，一般不会获得较纯粹的 2H 相结构，会有一部分转化为亚稳态的 1T 相。值得一提的是，1T 相是不稳定的，在中等温度退火的条件下即可转化成 2H 相<sup>[22]</sup>。二维材料的形态和晶体结构可以利用 TEM 来进行研究。Brivio 等人<sup>[28]</sup>已经报道了 2H-MoS<sub>2</sub> 厚度从体材料逐渐减小至单层的过程中，其单胞会失去六重对称性，这会引起对同一晶面族电子衍射强度的变化，如 {1100} 晶面族。单层和多层纳米膜电子衍射图像的不同能够被用来鉴别薄膜的厚度。

二维过渡金属硫属化合物也是本书的研究对象，其电子结构等性质的研究现状将在下面做详细介绍。

相对于过渡金属硫属化合物，III-V 族硫属化合物的单层和多层原子膜的研究较少。目前，一些 III-V 族硫属化合物的二维纳米膜已在实验上获得，如 SnS、GeS、GeSe、GaSe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 等<sup>[29~30]</sup>。这些纳米膜的电子特性方面的研究工作也有了开展，它们也具有不同于体材料的电子结构，如 GaSe 单层膜有大于体材料 1.55eV 的能隙<sup>[31]</sup>。这也意味着它们在纳米电子器件等方面有可能得到应用，例如，Hu P. A. 等人<sup>[32]</sup>报道了基于 GaSe 多层纳米膜的光电探测器显出比 MoS<sub>2</sub> 和石墨烯纳米装置更高的灵敏度（2.8 A/W）及更高的外量子效率（1367% at 254nm）。

### 1.1.4 其他二维材料

除了以上介绍的二维材料，还有其他一些二维的纳米材料受到了研究者们的关注，



如硅和锗、IV 族和 III-V 族的二元化合物等。Sahin 等人<sup>[33]</sup>报道了二维 IV 族和 III-V 族的二元化合物是可以稳定存在的, 并对它们的结构、电子特征也进行了研究, 如图 1.4 所示。

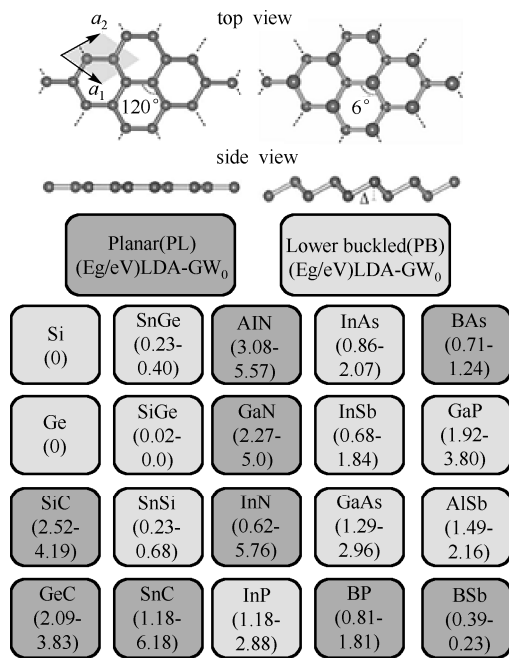


图 1.4 二维 IV 族和 III-V 族的二元化合物总结<sup>[33]</sup>

## 1.2 二维硫属化合物材料的制备及应用

### 1.2.1 二维硫属化合物纳米材料的制备

二维材料丰富的物理化学性质使其在基础研究领域和实际应用领域都有着重要的意义, 但是若要彻底研究其性质或者是将其应用于器件, 都需要首先制备出高质量的二维纳米薄膜。目前常用的二维硫属化合物材料的制备方法有以下几种。

#### (1) 机械剥离法

自 2004 年盖姆和诺沃索洛报道利用胶带剥离出稳定的石墨烯后<sup>[1]</sup>, 这种简单剥离原子薄膜的方法越来越多地被应用于其他类石墨烯材料的制备。机械剥离法被认为是制备二维纳米晶体最简单的方法, 即利用两个胶带粘住高取向性的层状材料, 撕开后便得到原晶片 1/2 厚度的薄片。重复以上过程, 得到的片层的厚度将逐渐变薄, 最终可以达到单层或几层原子级别的厚度, 而后可将所得到的纳米膜移至合适的基底上进行表征和测试。一般来说, 能够通过机械剥离的方法制备的二维纳米膜, 其相应的块材应是层状化合物, 层间由较弱的范德华力相结合, 表 1.1 总结了已经或者可能利用机械剥离法制备出原子薄膜的层状材料。

表 1.1 已经或者可能利用机械剥离法制备出原子薄膜的层状材料

第四族	二硫属化合物	三硫属化合物	氧化物	卤化物	潜在的二维材料
Graphene C	VSe <sub>2</sub> , NbSe <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	FeCl <sub>3</sub>	Zintl Hosts
Graphane CH	TiS <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , HfS <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> , ...	FeBr <sub>3</sub>	CaSi <sub>2</sub> , CaGe <sub>2</sub>
Fluorographene CF	ReS <sub>2</sub> , PtS <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		CrCl <sub>3</sub>	Ca(Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )
Sillicene Si	TiSe <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	氮化物	CrBr <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> As <sub>6</sub>
Germanane GeH	HfSe <sub>2</sub> , ReSe <sub>2</sub>	TiS <sub>3</sub> , ZrS <sub>3</sub> , ZrSe <sub>3</sub>	8N	MoCl <sub>3</sub>	CaMg <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
	PtSe <sub>2</sub> , SnSe <sub>2</sub>	ZrTe <sub>3</sub> , HfS <sub>3</sub>		MoBr <sub>3</sub>	CaIn <sub>2</sub>
	TiTe <sub>2</sub> , ZrTe <sub>2</sub>	HfSe <sub>3</sub> , HfTe <sub>3</sub>	氯氧化物	TiCl <sub>2</sub>	CaNi <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Mxenes	VTe <sub>2</sub> , NbTe <sub>2</sub>	NbS <sub>3</sub> , TaS <sub>3</sub>	BiOCl, FeOCl,	TiBr <sub>3</sub>	CaAuGa, ...
Tl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> C, Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ,	TaTe <sub>2</sub> , MoTe <sub>2</sub>	TaSe <sub>3</sub> , ...	HoOCl, ErOCl,	InBr <sub>3</sub>	
Tl <sub>3</sub> (C <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub> ) <sub>2</sub> , ...	WTe <sub>2</sub> , CoTe <sub>2</sub>		ErOCl, TmOCl,	PbI <sub>2</sub>	
	RhTe <sub>2</sub> , IrTe <sub>2</sub>	一元硫属化合物	YbOCl, LnOCl, ...	AlCl <sub>3</sub>	
	NiTe <sub>2</sub> , PdTe <sub>2</sub>	GeSe, GeTe,	层状硅酸盐	InBr <sub>3</sub>	
	PtTe <sub>2</sub> , SiTe <sub>2</sub>	GaSe, GaS	矿物质	FeCl <sub>2</sub>	
	NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub>		Egyptian Blue, ...	MgCl <sub>2</sub>	
	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>	硫代磷酸盐		CoCl <sub>2</sub>	
	TaSe <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub>	FePS <sub>3</sub> , MnPS <sub>3</sub>		VCl <sub>2</sub>	
	WSe <sub>2</sub> , MOTe <sub>2</sub>	NiPS <sub>3</sub> , ...		VBr <sub>2</sub> , VI <sub>2</sub>	
	SnSe <sub>2</sub> , SnS <sub>2</sub> , ...			CdCl <sub>2</sub>	
				CdI <sub>2</sub> , ...	

力学剥离的方法可以制备出高纯度、高品质的二维薄膜材料，可直接用于基础性质的研究及电子器件的构建。但是，这种方法也有明显的缺陷，例如，制备的薄膜厚度和尺寸不可控、产量低、重复性差、不能满足具有实用价值的电子器件的构筑等。

(2) 液相剥离法

液相剥离法是指借助超声辅助作用将宏观层状材料剥离，然后将稳定剥离开的单层或多层二维纳米片用合适的溶剂分散开的方法。2008 年，Coleman 等人<sup>[34]</sup>第一次提出通过液相剥离的方法可以制备出大面积无缺陷的石墨稀。随后这一方法被拓展到其他层间由范德华力相结合的层状化合物中，如石墨相 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、六方相 BN(h-BN)、MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等<sup>[35]</sup>。这种方法有经济环保、易于控制、适合大规模制备、易于将获得的层片组装成膜等优点。但是该方法同时也有不少缺点，如产物厚度不均匀、剥离效率低等。而且，该方法只适用于层间由范德华力结合的层状材料的二维原子膜的制备，一些层间作用力较强的化合物则不能直接通过液相剥离法制备出相应的纳米片。

目前，直接液相剥离法获得了新发展，相比于在超声辅助下利用溶剂和块材料的相互作用进行直接剥离，将离子、小分子或有机物分子插入层间后再进行超声剥离的间接剥离方法，更易于获得单层或多层二维纳米材料。其中，锂离子插层层状材料已被广泛采用。例如，C. N. R. Rao 等人<sup>[36]</sup>指出在惰性气氛下使用正丁基锂处理 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 块材后超声可获取相应的单层纳米片。谢毅课题组<sup>[37]</sup>通过正丁基锂处理 TiS<sub>2</sub> 块材剥离出原

子级厚度的含氢  $\text{TiS}_2$  纳米片。张华等人<sup>[38]</sup>提出了一种电化学插锂的方法, 通过将相应块材作为锂离子电池的阴极, 制备出一系列层状过渡金属硫属化合物的二维纳米薄片, 如图 1.5(a)~(c)所示。另外, 谢毅课题组<sup>[39]</sup>还通过小分子  $\text{NH}_3$  的插入, 实现了  $\text{VS}_2$  超薄纳米片的剥离, 如图 1.5(d)~(f)所示。Hyeon 课题组<sup>[40]</sup>利用有机分子插层法, 合成了 1.4nm 厚的  $\text{CdSe}$  二维纳米薄片。他们首先将  $\text{CdCl}_2$ 、油胺 (OLA) 和十八胺 (OA) 反应, 生成  $[\text{CdCl}_2(\text{OA}, \text{OLA})_2]$  层状模板, 然后再将该模板与  $\text{Se}$  作用, 则可生成层间插有有机物长链的具有层状结构的  $\text{CdSe}$  晶体。由于碳氢链的支撑作用和相互间的排斥, 这种层状结构的层间距很大, 在水中通过超声作用即可获得  $\text{CdSe}$  单层纳米薄膜材料。

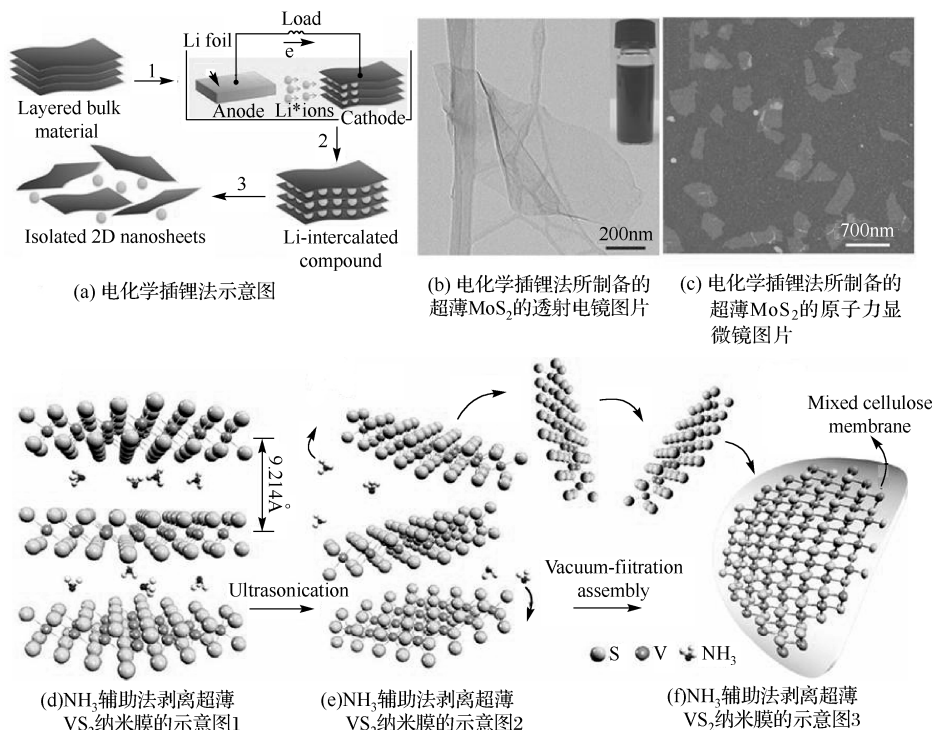


图 1.5 液相剥离法

### (3) 化学气相沉积法

化学气相沉积法是一种化学气相生长的方法, 简称 CVD (Chemical Vapor Deposition) 技术, 被广泛地用来合成高品质的各种维度的单晶和多晶样品。CVD 法把含有要合成物质元素的一种或几种化合物的气体提供给基片, 然后借助气相作用或基片表面的化学反应生成目标产物。CVD 法制备的二维纳米材料具有厚度均匀、纯度高、缺陷少、结晶好等优点, 近年来被广泛地用来合成各种高品质的原子级厚度的二维晶体薄膜, 例如, 利用 S 粉和  $\text{MoO}_3$  作为原料, 沉积出原子级厚度的  $\text{MoS}_2$  纳米片, 如图 1.6(a)所示<sup>[41]</sup>; 两步热分解  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  制备出原子级厚度的  $\text{MoS}_2$  二维晶体, 如图 1.6(b)所示<sup>[42]</sup>。但是, CVD 法也存在着一些缺陷, 如反应温度较高, 一般高达几百甚至上千摄氏度, 对设备、基底材料要求高, 这些缺点无疑限制了其广泛的应用。

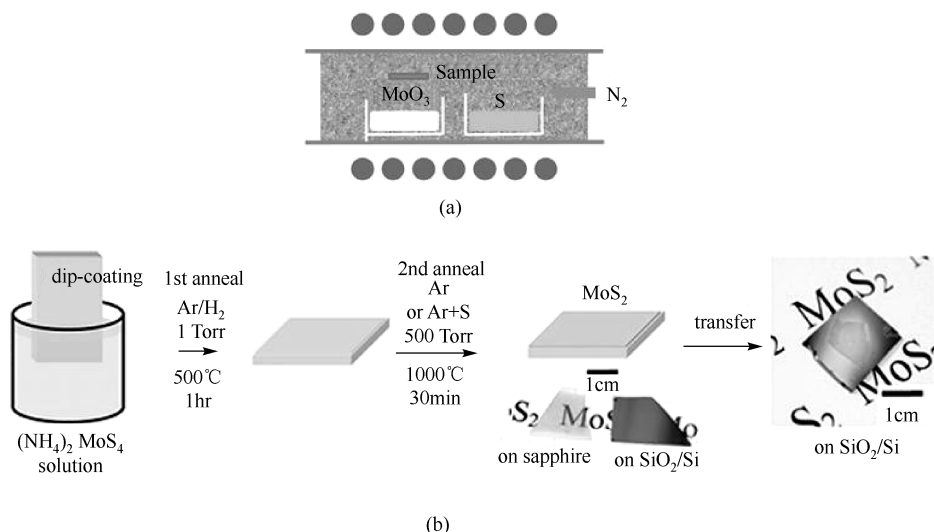


图 1.6 CVD 法制备  $\text{MoS}_2$  二维纳米薄膜<sup>[41~42]</sup>

## 1.2.2 二维硫属化合物纳米材料的应用

二维材料由于其独特的电子结构特性，表现出许多异于体材料的力学、电学、热学、磁学、光学等性质，这些独特的性能使得二维纳米材料在电子器件等方面有着巨大的实际应用价值<sup>[43~45]</sup>。本节将介绍二维材料（特别是二维过渡金属硫属化合物）在电子器件、传感器及能源存储方面的应用。

### (1) 应用于电子和光电子器件方面

石墨烯由于其独特的电学和光学性能，成为构建电子器件的优越材料而被广泛研究。同时，石墨烯无能隙等固有缺陷也限制了其在纳米器件方面的应用，由此，具有半导体特性的过渡金属硫属化合物二维纳米膜（如单层  $\text{MoS}_2$  具有  $1.9\text{eV}$  的光学能隙）则代替石墨烯成为构建低功耗纳米电子器件的最佳材料。例如，2011 年 Radisavljevic 等人<sup>[46]</sup>以  $\text{HfO}_2$  作为栅极，构建了基于单层  $\text{MoS}_2$  的晶体管，得到单层  $\text{MoS}_2$  的电子迁移率高达  $200\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，该值接近于石墨稀纳米带，同时晶体管的室温电流开关率达到  $1\times 10^8$ ，如图 1.7(a)所示。另外，Yijin Zhang 等人<sup>[47]</sup>构建了基于  $\text{MoS}_2$  的双层晶体管（EDLT），图 1.7(b)和(c)分别描述了其示意图和电导率与栅极电压之间的关系。 $\text{MoS}_2$  超薄纳米膜显示的电子和空穴传输的开关比均大于  $10^2$ ，而且霍尔效应测试揭示了电子和空穴的迁移率分别为  $44\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $88\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，载流体的密度达到了  $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ ，比传统的晶体管高一个数量级，以至于使  $\text{MoS}_2$  中的电荷输运表现出金属性。

理论研究表明，过渡金属硫化物原子薄膜的光学带隙和膜厚有关，如  $\text{MoS}_2$  原子膜的能隙处在  $1.2\sim 1.9\text{eV}$  之间、 $\text{MoSe}_2$  原子膜的能隙处在  $1.1\sim 1.5\text{eV}$  之间、 $\text{WS}_2$  原子膜的能隙处在  $1.2\sim 1.9\text{eV}$  之间、 $\text{WSe}_2$  原子膜的能隙处在  $1.2\sim 1.7\text{eV}$  之间，当所取原子膜的厚度合适时，它们的能隙能够很好地和可见光的范围相匹配，这就使得这些原子膜可能应用于光电子器件的构造。Hua Zhang 课题组<sup>[48]</sup>已经构建了单层  $\text{MoS}_2$  光电晶体管，

图 1.8(a)和(b)分别为其光学图像和不同光学倍率 ( $P_{\text{ligh}}$ ) 与漏电压下 ( $V_{\text{ds}}$ ) 的光控开关参数, 图 1.8(c)和(d)分别为其光控开关和稳定性测试。他们报道出该单层  $\text{MoS}_2$  光电晶体管电流的开关率可以达到  $10^3$  的数量级, 电子迁移率为  $0.11\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 光电流可以在  $\text{ca. } 50\text{ms}$  之间在开关之间进行切换。

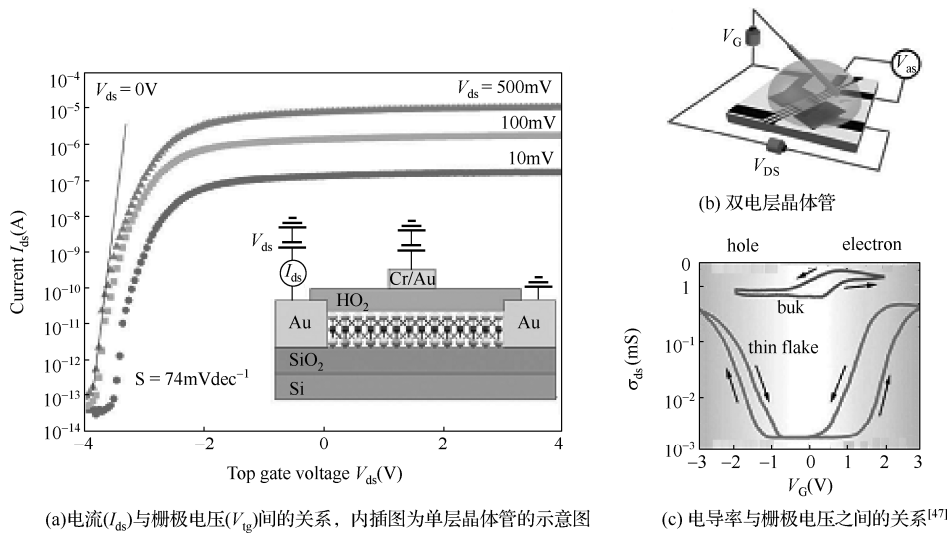


图 1.7  $\text{MoS}_2$  基晶体管

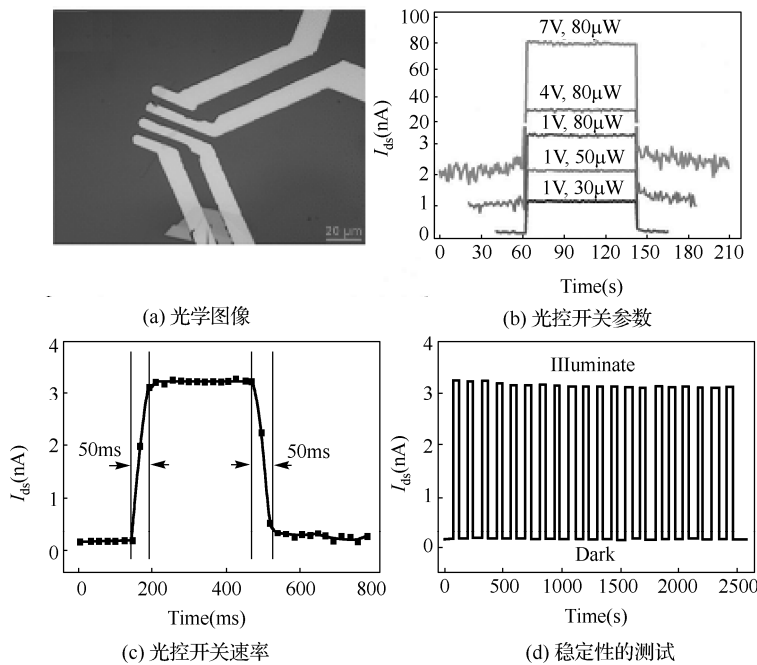


图 1.8 单层  $\text{MoS}_2$  光电晶体管

(2) 应用于传感器方面

近年来, 基于石墨烯场效应晶体管的传感器已经被广泛研究和应用, 它们有着低噪

声和可以对不同分子高灵敏度检测的特性。基于石墨烯传感器在实际中的成功应用，也激励人们尝试将基于  $\text{MoS}_2$  原子膜的场效应晶体管应用于传感器。张华课题组<sup>[49]</sup>已经利用双层的  $\text{MoS}_2$  原子膜构建出了 NO 传感器，可以用来检测空气中有毒的 NO 气体的存在，并且具有较高的灵敏性，检测下限可以达到 190ppt，如图 1.9(a)~(c)所示。该课题组<sup>[50]</sup>还以 rGO 为电极、以  $\text{MoS}_2$  为隧道焊接而成易弯曲的传感器（如图 1.9(d)所示），用于对  $\text{NO}_2$  的检测，表现出较高的灵敏性。另外， $\text{MoS}_2$  纳米膜与 Pt 纳米粒子（NPs）的进一步功能化将传感器的灵敏性提高了 3 倍，检测下限低至 2ppt，如图 1.9(e)~(f)所示。

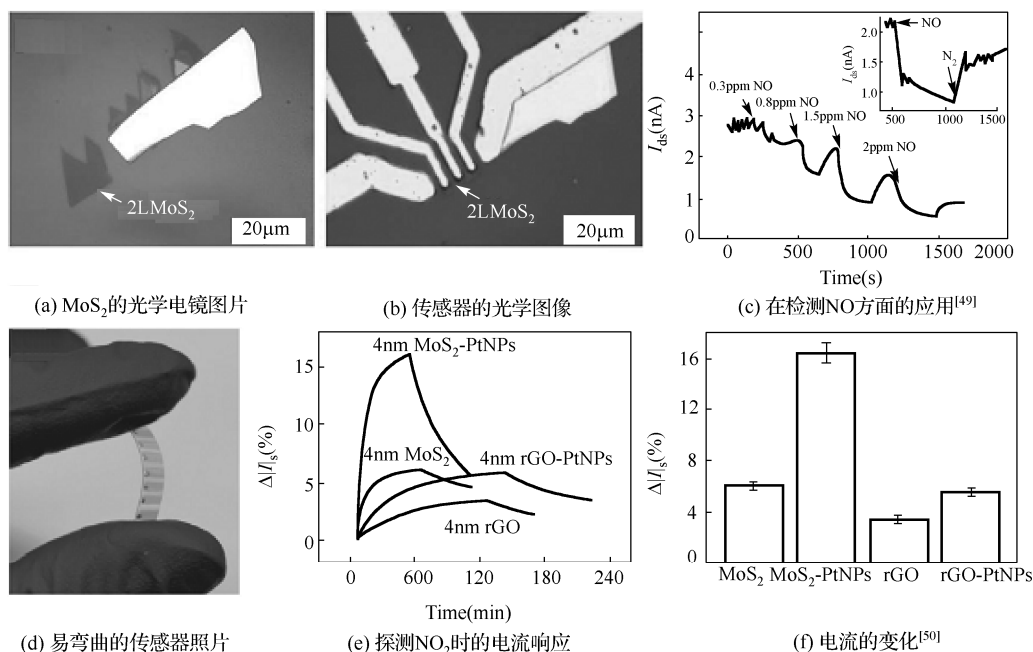


图 1.9  $\text{MoS}_2$  基传感器

### (3) 应用于能源存储方面

目前，锂电池（LIB）被认为是最有前途的储能装置之一，一些层状体材料如石墨烯、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等是锂电池传统的电极材料。单层和多层二维原子薄膜的成功制备使原子膜代替体材料作为电池的电极材料成为可能。 $\text{MoS}_2$  纳米膜作为电极材料的电池，相较于  $\text{MoS}_2$  体材料电极展现出了更好的循环稳定性，前者经过 50 个充放电循环仍保持  $750\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的蓄电量，而后者经过 50 个充放电循环后的蓄电量，则由  $800\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  降低为  $226\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[51]</sup>。以前的研究<sup>[52]</sup>表明，石墨烯及其衍生物可以和其他电化学活性材料复合作为电池的电极材料，来提高其充放电循环的稳定性。2011 年，Chang and Chen<sup>[53]</sup>将  $\text{MoS}_2$  纳米膜和 reduced Graphene Oxide (rGO) 的复合材料用做锂电池的电极材料，当电流为  $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，其电容率可高达  $1100\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而且它还表现出了优越的循环稳定性和大电流性能，如图 1.10(a)和(b)所示。

超级电容器是另一种典型的储能装置，相较于电池具有更高的功率密度和更长的循环寿命。超级电容器分为两类：一类是双电层电容器（EDLC），它是通过电荷在电极-

电介质界面的积累来实现储能的；另一类是拟电容器，其功能基于快速的氧化还原反应。 $\text{MoS}_2$  纳米膜具有较大的比表面积、可插入离子的较大空间夹层，在氧化还原反应中可表现出  $\text{Mo}^{2+} \sim \text{Mo}^{6+}$  价态，这些优异的特点使  $\text{MoS}_2$  纳米膜应用于双层电容器和拟电容器都具有极大的希望。Soon 和 Loh<sup>[54]</sup> 将  $\text{MoS}_2$  纳米膜用做电容器的电极，发现该超级电容器能够提供双层和感应电流电容，而且可以在交频电流 100Hz 下工作。谢毅课题组<sup>[55]</sup> 还发展了基于  $\text{VS}_2$  纳米片的平面电容器，图 1.10(c) 和 (d) 分别为该超级电容器的循环伏安曲线 (CV) 和不同工作电流下的恒流充放电曲线，展现出了双电层电容行为和良好的循环稳定性。

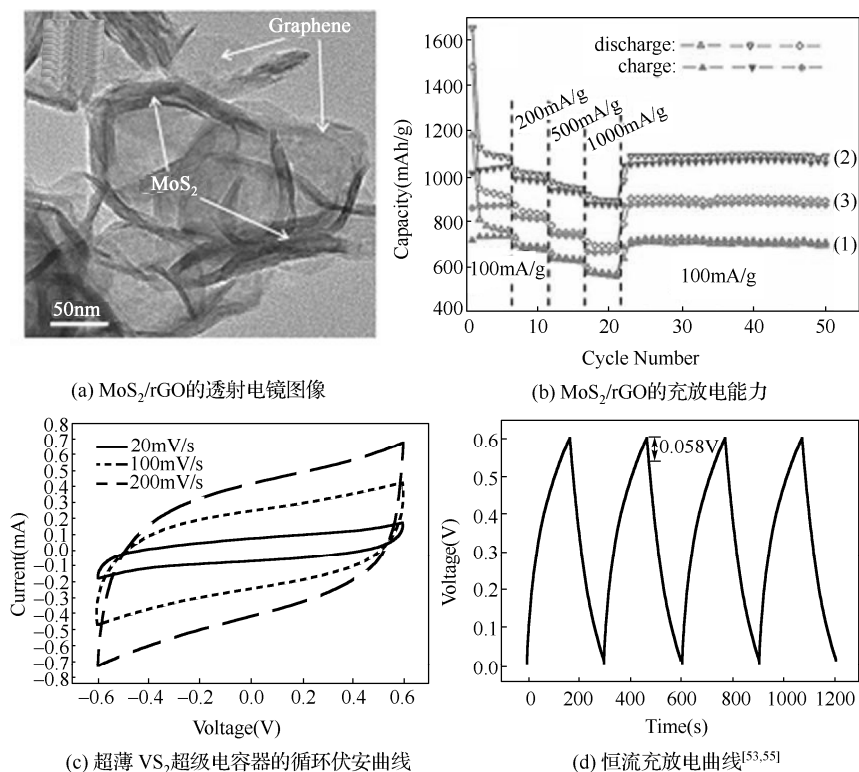


图 1.10 应用于储能

## 1.3 二维过渡金属硫属化合物性质的实验研究

### 1.3.1 力学性质

石墨烯力学性能的研究也促进人们对二维过渡金属硫属化合物纳米膜力学性质的研究，但是到目前为止，有关 TMD 原子薄膜力学性质方面的理论和实验都报道很少。理论方面只有 Jingbo Li 课题组<sup>[56]</sup> 对单层  $\text{MoS}_2$  原子膜的力学弹性常数做过计算，算得的 stiffness 和泊松比率分别为  $123\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  和 0.25。实验方面，A. Castellanos-Gomez 和 Bertolazzi 两个课题组<sup>[57~58]</sup> 对  $\text{MoS}_2$  纳米膜的力学性能做过工作。

Bertolazzi 课题组<sup>[57]</sup>对单层和双层  $\text{MoS}_2$  纳米薄膜的力学性能进行了测量。他们利用原子力显微镜 (AFM) 实现对  $\text{MoS}_2$  纳米薄膜的力学测试,  $\text{MoS}_2$  纳米薄膜悬浮在有圆孔的衬底  $\text{SiO}_2$  的表面上, 如图 1.11(a)和(b)所示。图 1.11(c)和(d)分别描述了得到的单层和双层  $\text{MoS}_2$  原子膜的杨氏模量  $E^{2D}$  和最大的断裂应力  $\sigma_{\max}^{2D}$ , 为了与体材料相比, 同时给出了假设它们单层厚为  $6.5\text{\AA}$  的相应有效体积弹性模量。可以看出单层  $\text{MoS}_2$  原子膜的面内弹性模量为  $180 \pm 60\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 相应的有效杨氏模量为  $270 \pm 100\text{GPa}$ , 而双层  $\text{MoS}_2$  原子膜的面内弹性模量为  $260 \pm 70\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 相应的杨氏模量为  $200 \pm 60\text{GPa}$ 。单层和双层  $\text{MoS}_2$  原子膜最大的断裂强度分别为  $15 \pm 3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$  和  $28 \pm 1\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 相应的杨氏模量为  $22 \pm 4\text{GPa}$  和  $21 \pm 6\text{GPa}$ 。而且他们测得的每个单层  $\text{MoS}_2$  的力为其杨氏模量的  $6\%\sim 11\%$ , 这是材料断裂强度的理论上限。这意味着机械剥离获得的单层膜是纯粹的晶体而且无缺陷。

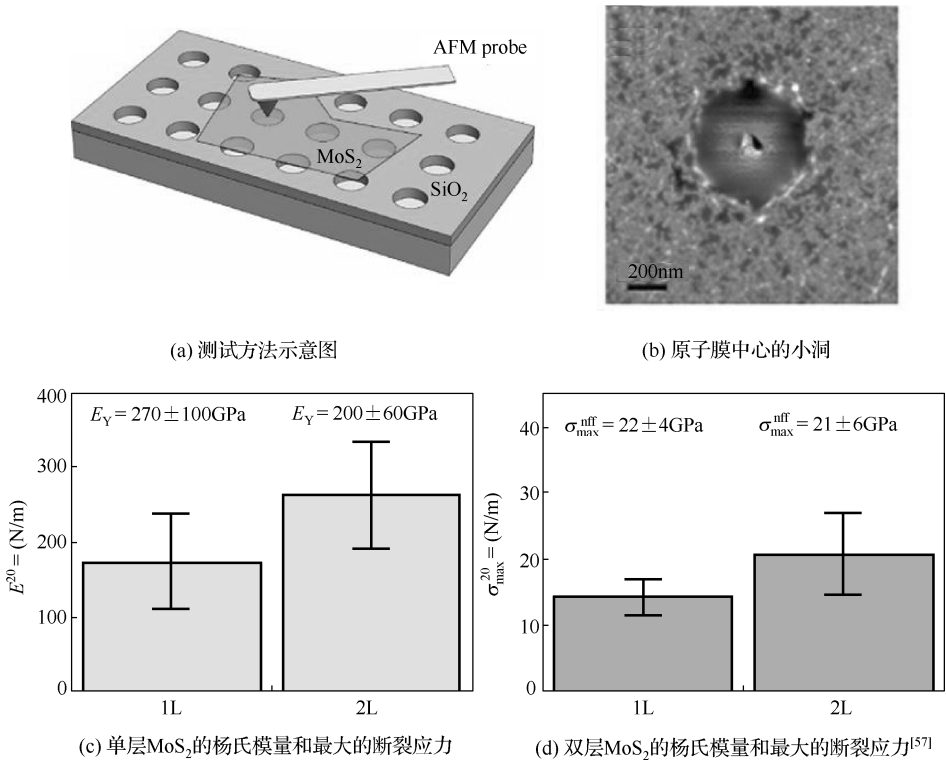


图 1.11  $\text{MoS}_2$  的力学性能测试

A. Castellanos-Gomez 课题组<sup>[58]</sup>测定了 5~25 层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的弹性特征, 他们的测试装置和方法类似于 Bertolazzi 课题组。纳米膜的形变  $\delta$  由下式计算:

$$\delta = \Delta Z_{\text{piezo}} - \Delta Z_c$$

式中,  $\Delta Z_{\text{piezo}}$  为原子力显微镜 AFM 扫描晶体管的位移,  $\Delta Z_c$  为 AFM 悬臂的偏离值。他们测得的  $\text{MoS}_2$  纳米膜的平均杨氏模量高达  $E = 0.33 \pm 0.07\text{TPa}$ , 这和石墨烯氧化物的情况差不多, 比  $\text{MoS}_2$  体材料的杨氏模量 ( $0.24\text{TPa}$ ) 要大。与石墨烯和 BN 相比,  $\text{MoS}_2$  纳米膜的硬度要小得多, 表明  $\text{MoS}_2$  纳米膜比石墨烯和 BN 要容易发生面内形变。而且,  $\text{MoS}_2$



纳米膜还表现出了较低的预应变，弹性形变达到几十纳米而不断裂。这些优异的力学性能使它们在柔性的电子和光电子器件及复合薄膜组装方面有着潜在的应用价值。

### 1.3.2 光学性质

二维过渡金属硫属化合物独特的电子结构直接决定其光学性质。Splendiani 等人<sup>[59]</sup>研究了  $\text{MoS}_2$  纳米膜的发光特性，证明了单层膜具有最强的发光强度，这是因为单层膜具有直接的光学带隙，如图 1.12(a)所示。Kin Fai Mak 等人<sup>[44]</sup>的实验结果给出了相同的结论，他们对 1~6 层的  $\text{MoS}_2$  纳米膜进行了研究，通过吸收、发光、photoconductivity spectroscopy 追踪了量子限域效应对原子膜电子结构的影响。结果表明  $\text{MoS}_2$  单层膜因具有直接的带隙发光最强，其发光量子效率比体材料高  $10^4$  个数量级，如图 1.12(b)所示。Weijie Zhao 等人<sup>[60]</sup>对  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  做了类似的光学性质研究。Eda 等人<sup>[61]</sup>也系统地研究了厚度为 1.3~7.6 nm 的  $\text{MoS}_2$  纳米膜的光学性质。另外，王俊<sup>[62]</sup>等人首次报道了二维层状  $\text{MoS}_2$  纳米膜在近红外波段的优异超快饱和吸收性能。该研究小组利用液相剥离技术成功制备出了高品质  $\text{MoS}_2$  纳米片分散液。透射电子显微镜、可见红外吸收光谱、拉曼光谱、原子力显微镜研究表明，分散液中存在大量高品质  $\text{MoS}_2$  纳米片层，图 1.12(c)显示的是  $\text{MoS}_2$  纳米片的 TEM 图像。超快非线性光学实验证实  $\text{MoS}_2$  纳米片对 100fs、800nm 近红外激光脉冲具有比石墨烯更加优异的饱和吸收响应，如图 1.12(d)所示。这些光学性质的研究作为  $\text{MoS}_2$  等 TMD 纳米膜在纳米光电子器件方面的应用奠定了基础。

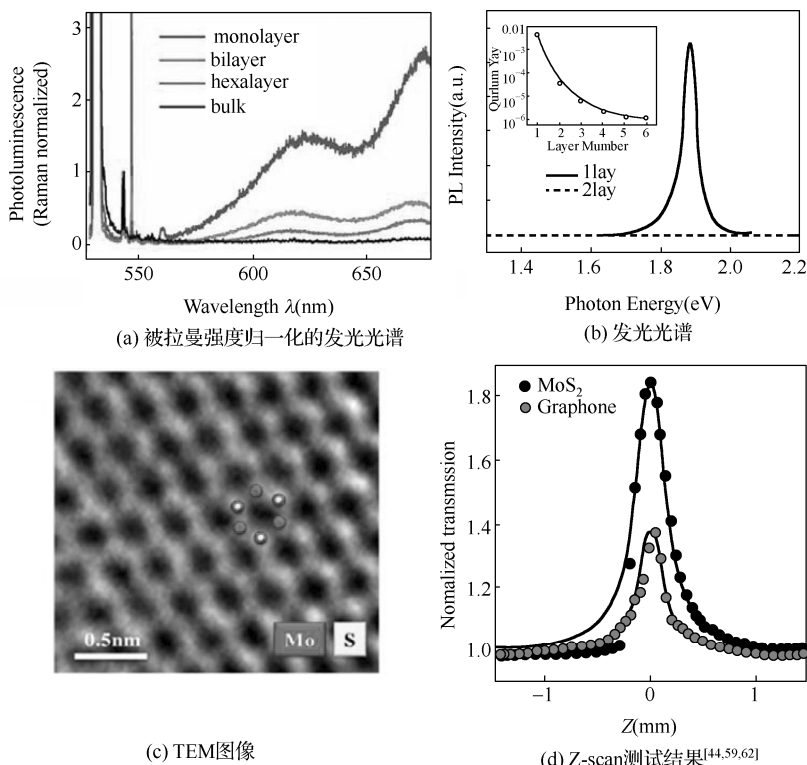


图 1.12  $\text{MoS}_2$  纳米膜的光谱测试

## 1.4 二维过渡金属硫属化合的第一性原理计算

近年来, 过渡金属硫化物二维纳米材料, 如  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  等受到了学界的高度重视, 许多独特的光电性质在该材料由体材料降解到二维单分子层后体现出来, 该类材料已成为新一代高性能纳米光电器件国际前沿研究的核心材料之一, 其电子结构、声子结构、电学、磁学、异质结等方面的理论研究已经深入开展。

### 1.4.1 电子结构

第一性原理计算表明许多二维过渡金属硫属化合物具有主要特征相似的能带结构。一般而言, 二维  $\text{MoX}_2$  和  $\text{WX}_2$  化合物是半导体,  $\text{NbX}_2$  和  $\text{TaX}_2$  是金属<sup>[19]</sup>。图 1.13 描述了  $\text{MoS}_2$  体材料、4 层、2 层及单层结构的能带结构, 体材料为间接带隙, 随着超薄膜厚度的减小, 能隙逐渐增加, 而且单层变成了直接的带隙<sup>[63]</sup>。这些变化已从  $\text{MoS}_2$  超薄膜的光学实验上得到证实。能带结构随膜厚度的变化是由量子限域效应和层间耦合作用引起的<sup>[20]</sup>。密度泛函计算表明导带态在布里渊区的 K 点主要来自于 Mo 原子 d 轨道的贡献, 而 Mo 原子由于处于 S-Mo-S 三明治结构的中间层, 所以几乎不会受到层间耦合作用的影响;  $\Gamma$  点附近的能态主要来自于 Mo 原子 d 轨道和 S 原子  $p_z$  轨道的反键态的线性组合, 具有很强的层间耦合作用, 而且它们的能量对层厚的变化比较敏感。因此, 随着薄膜层数的减小, K 点附近直接的激子跃迁能量几乎不受影响, 而  $\Gamma$  点附近间接的激子跃迁能逐渐增加, 以至于当膜厚只剩一层厚度时, 它变得如此之大, 致使单层原子膜转变成了直接带隙的性质。从图 1.13 中也可以看出, 对于超薄原子膜, 只有单层  $\text{MoS}_2$  的电子结构发生质变, 从间接转变成成为直接带隙; 其他情况只是膜后不同  $\Gamma$  点的间接带隙大小不同而已。

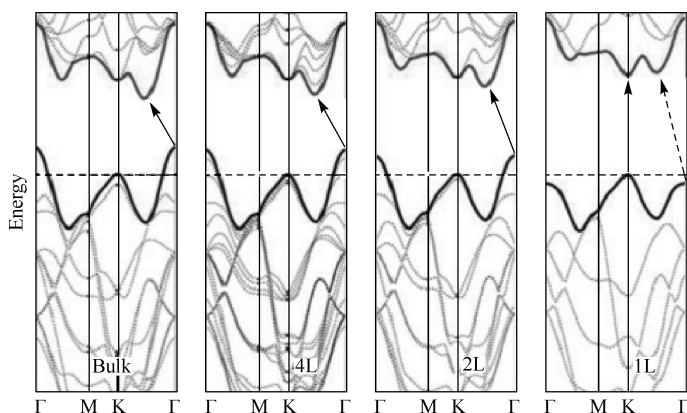


图 1.13  $\text{MoS}_2$  体材料、4 层、2 层及单层结构的能带结构<sup>[63]</sup>

随着材料厚度的减小, 所有  $\text{MoX}_2$  和  $\text{WX}_2$  经历相似的间接到直接带隙的转变。表 1.2 汇总了几种过渡金属硫属化合物体材料和二维原子膜的电子结构特征。

表 1.2 几种层状 TMDs 的电子结构特征

	-S <sub>2</sub>		-Se <sub>2</sub>		-Te <sub>2</sub>	
	电子性质	参考文献	电子性质	参考文献	电子性质	参考文献
Mo	半导体性	44	半导体性		半导体性	19
	单层: 1.8eV		单层: 1.5eV		单层: 1.1eV	
	体材料: 1.2eV	64	体材料: 1.1eV	64	体材料: 1.0eV	64
W	半导体性	20	半导体性	19	半导体性	19
	单层: 2.1eV		单层: 1.7eV		单层: 1.1eV	
	体材料	1.4eV	64	体材料	1.2eV	64
Nb	金属	65	金属	65	金属	19
	超导		超导			
	电荷密度波		电荷密度波			
Ta	金属	65	金属	65	金属	19
	超导		超导			
	电荷密度波		电荷密度波			

### 1.4.2 声子结构

二维过渡金属硫属化合物材料的晶格振动和声子色散也引起了不少研究者的关注。例如, C. Ataca 等人<sup>[66]</sup>比较了三维和二维 MoS<sub>2</sub> 的晶格振动; K. Kaasbjerg 等人<sup>[67]</sup>研究了温度  $T > 100\text{K}$  时 n 型单层 MoS<sub>2</sub> 中的 phonon-limited 迁移率。另外, A. Molina-Sánchez 和 L. Wirtz<sup>[68]</sup>计算了单层和多层 MoS<sub>2</sub> 与 WS<sub>2</sub> 原子膜的声子色散, MoS<sub>2</sub> 的有关结果与其拉曼谱的实验结果相一致。他们发现主要的拉曼峰对应于层内的  $E_{2g}^1$  和  $E_{1u}$  声子模式以及层外的  $A_{1g}$  模式。减小原子膜的层数时,  $406\text{cm}^{-1}$  附近的  $A_{1g}$  模式的频率减小, 而  $382\text{cm}^{-1}$  附近  $E_{2g}^1$  的频率增大, 这些拉曼谱峰值的移动被认为是由相邻层对原子有效恢复力的影响和长程库仑作用介电屏蔽的增加引起的, 可以用来判断原子膜的层数。

### 1.4.3 磁性特征

戴瑛课题组<sup>[69]</sup>报道指出单层材料  $VX_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) 具有本征磁性, 并且这两种材料的磁矩和磁耦合强度可以通过施加力学应力实现精确调控, 即通过改变应力加强或削弱其磁性。但是大部分类石墨烯材料都不具有本征的磁性, 需要通过引入缺陷、掺杂或其他修饰方法来引入磁性。包含 MoS<sub>2</sub> 在内的许多过渡金属硫属化合物单层膜也不具有本征磁性, 需要通过功能化表面等方法来引入磁性。何建刚等人<sup>[70]</sup>报道了通过表面吸附非金属原子 H、B、C、N、O、F, 单层 MoS<sub>2</sub> 材料将具有磁性特征。吸附 H、B、C、N、F 原子后, 单层 MoS<sub>2</sub> 将具有  $1.0 \mu_B$ 、 $1.0 \mu_B$ 、 $2.0 \mu_B$ 、 $1.0 \mu_B$  和  $1.0 \mu_B$  的磁矩。单层 MoS<sub>2</sub> 表面吸附 H 原子和 F 原子后, 出现空间延展的自旋密度和长程反铁磁耦合现象。另外, WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub> 单层膜吸附非金属原子 H、B、C、N、O、F 后会具有磁矩, 并且在 H 原子吸附于 WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub> 单层膜和 F 原子吸附于 WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 的情况下, 也出现了长程反铁磁耦合现象。WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub> 中引入缺陷的情况下, 只有 MoSe<sub>2</sub>

的 Mo 原子缺陷出现了自旋极化和长程反铁磁耦合现象。Ataca 等人<sup>[71]</sup>研究了吸附原子（包括 C、Co、Cr、Fe、Ge、Mn、Mo、Ni、O、Pt、S、Sc、Si、Ti、V 和 W）和引入缺陷的单层 MoS<sub>2</sub> 原子膜的功能化现象。他们发现当表面吸附 3d 态的过渡金属和 Si、Ge 时，单层 MoS<sub>2</sub> 原子膜将具有磁矩；S、S<sub>2</sub>、Mo 和 MoS 的空缺不会引起单层 MoS<sub>2</sub> 原子膜磁性的改变，而 MoS<sub>2</sub> 的三重空缺将会导致较大磁矩的产生。

1.4.4 外加应力和电场的作用

对晶体施加机械应变会改变晶体的晶格常数，降低其对称性，为此会引起能带结构的改变，一般情况下会导致一些能带简并态的劈裂，改变电子或空穴的有效质量等。近年来，很多工作已经证明机械应变是用来实现对二维 TMD 纳米膜进行能带调控的很有效的方法。例如，Yun 等人<sup>[72]</sup>研究了应变对单层 MX<sub>2</sub>（M=Mo，W；X=S，Se，Te）原子膜电子结构的影响。他们发现即使很小的应变都会导致纳米膜能带结构的变化。如图 1.14(a)所示，单层 MoS<sub>2</sub> 的直接带隙仅仅保持在应变的-1.3%~0.3%这样一个很窄的范围内，再大些的应变(大于 9.8%)则会使薄膜变成金属，类似的结果已被 Hiram J. Conley 等人<sup>[73]</sup>从实验上进行了证实。同时，电子和空穴的有效质量也会因应变而改变，张应力会使有效质量减小，而压应力会使有效质量增大。Priya Johari 和 Vivek B. Shenoy<sup>[74]</sup>研究了双轴张应力和纯剪切应力对单层 MX<sub>2</sub>（M=Mo，W；X=S，Se，Te）纳米膜能带结构的调控，图 1.14(b)给出的是单层 MoS<sub>2</sub> 的带隙随双轴张应变和纯剪切应变的变化曲线。他们发现双轴应变和剪切应变都会导致单层 MX<sub>2</sub> 从半导体特性转变成金属，但是双轴应变比单轴应变使 MX<sub>2</sub> 单层膜的带隙减小得更快，10%左右的双轴应变将使所有 MX<sub>2</sub> 单层膜转变成金属；1%~2%范围内的张力应变引起 MX<sub>2</sub> 单层膜失去直接带隙的特性，而且从 S-Se-Te 所需的应变逐渐增加，这是因为越重的硫族元素分散性越强。Emilio Scalise 等人<sup>[75]</sup>研究了双轴应力对单层和双层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜能带结构的影响。他们发现应力对单层和双层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜的能带结构有着相似的影响，张应力都使带隙单调减小，压应力使带隙先增加后单调减小，最终它们都会使能隙闭合，导致 MoS<sub>2</sub> 纳米膜从半导体转变成金属。

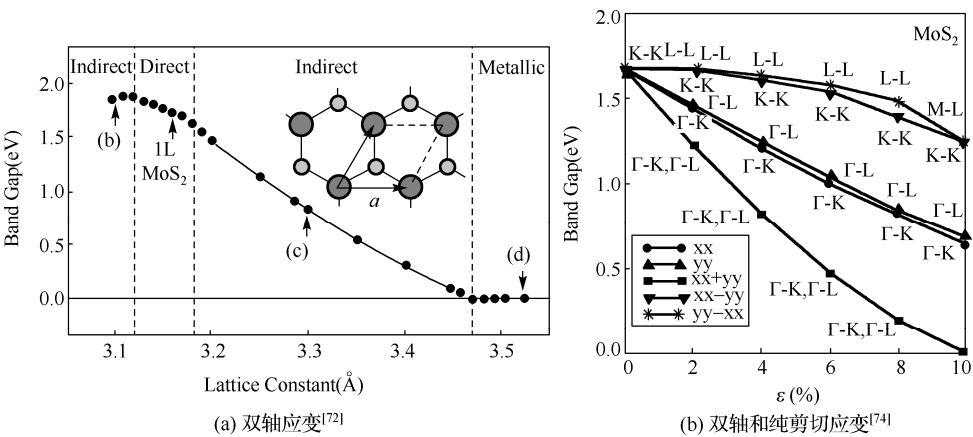


图 1.14 单层 MoS<sub>2</sub> 的带隙随应变的变化

综上所述,机械应力终归会导致  $\text{MX}_2$  纳米膜从半导体转变成金属,其原因是在应力作用下,价带顶(VBM)M原子的  $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$  轨道和导带底(CBM)M原子的  $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$  和  $d_z$  的杂化轨道以及硫族元素的 p 轨道都向费米能级移动引起的。另外,值得一提的是,机械应力对  $\text{MX}_2$  纳米膜的实验研究工作目前也开展了不少。

外加的电场是用来打开和调控石墨烯能隙的有效方法之一,也是调控氮化硼纳米带、纳米管能带结构的有力手段。这些工作也促使人们展开了电场对二维过渡金属硫属化合物纳米膜电子结构影响的研究。A. Ramasubramaniam 等人<sup>[76]</sup>研究了外加电场对双层过渡金属硫属化合物( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$ )纳米膜电子结构的影响,图 1.15 给出了纳米膜的能隙随电场强度的变化关系。可以看出,不断增加的电场使纳米膜的带隙单调递减,在  $1.5 \sim 3 \text{ V/nm}$  的范围内,双层膜从半导体变为金属。电场的作用导致电荷沿其方向聚集,在膜面内离域,致使半导体向金属的转变。另外,他们还发现对于  $\text{MoX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ),引起半导体向金属转变的电场强度按  $\text{S-Se-Te}$  的顺序逐渐减小。这是因为从 S 到 Te,  $p_z$  轨道的分散性增强,在相同的电场下,Te 原子更容易向 Mo 原子转移更多的电荷。然而,在硫族元素相同,Mo 和 W 不同的情况下,引起半导体向金属转变的电场强度几乎不变。刘启航等人<sup>[77]</sup>考虑到双层  $\text{MoX}_2$  有 5 种不同的堆垛方式,它们的层间距、稳定性、带隙会有差别,同时考虑到电场对反对称性的破坏,他们研究了外加电场对  $\text{MoS}_2$  双层原子膜的影响。结果发现 5 种不同构型的双层  $\text{MoS}_2$  的带隙都随电场的增大单调递减,最终表现出金属性质;引起半导体向金属转变的关键电场强度范围为  $1.0 \sim 1.5 \text{ V/\AA}$ ,不同的数值和不同的堆垛方式有关,这比 A. Ramasubramaniam 等人没有考虑反对称性被破坏得到的结果要大  $4 \sim 5$  倍。

值得一提的是,单层  $\text{MoS}_2$  原子膜的能带结构几乎不受外加垂直电场的影响,刘启航等人<sup>[77]</sup>报道了即使电场加到  $2.0 \text{ V/\AA}$ ,其带隙的大小也几乎没有变化。A. Ramasubramaniam 等人<sup>[76]</sup>也指出电场仅仅能够引起单层  $\text{MoS}_2$  能带结构的微小变化,不能实现对其带隙的有效调节。

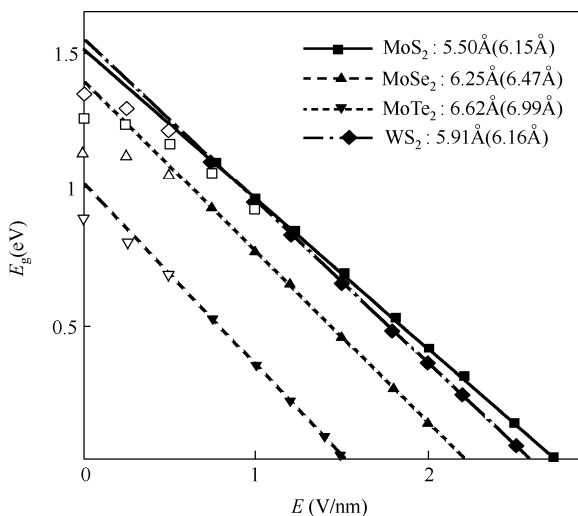


图 1.15 双层  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  纳米膜的带隙随外加电场的变化<sup>[76]</sup>

### 1.4.5 合金 (Alloys) 材料

石墨烯和 BN 的二维合金材料 BNC 在实验与理论上都有所研究, 这些研究同时也表明了二维 BNC 材料在热力学上是不稳定的。稳定的过渡金属硫属化合物合金体材料 (如  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  和  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ) 已经被合成且深入研究<sup>[78-79]</sup>, 那么其二维材料也可能是稳定的结构, 或许还会具有某些独特的性质, 这就促使人们对其二维结构展开探索。Hannu-Pekka Komsa 等人<sup>[80]</sup>对单层过渡金属硫化物组成的合金材料的结构稳定性及电子特性进行了研究。研究结果表明  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$  两两组成的单层合金化合物室温环境中在热力学上是可以稳定存在的, 因此这些材料可以通过化学气相沉积法或者直接从体材料剥离的方法进行制备。有效能带计算 (EBS) 结果表明这些二维化合物能带结构的一般特征和它们组元相似, 如为直接带隙等。图 1.16 给出了单层  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的结构示意图和组分带隙随  $x$  的变化关系, 带隙随  $x$  的变化连续可调, 证明二维合金材料在光子学方面有着可能的应用前景。

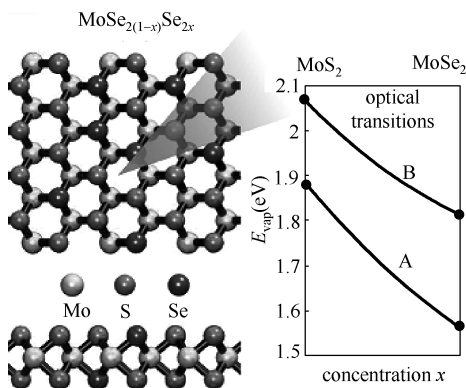


图 1.16  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  的结构示意图和组分带隙随  $x$  的变化<sup>[80]</sup>

Yanfeng Chen<sup>[81]</sup>等人对单层  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 \sim 1$ ) 材料进行了实验和第一性计算研究。他们首先通过剥离的方法获得一系列  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  单层材料, 利用 AFM、拉曼谱、荧光光谱对其结构和光谱性质进行了分析, 发现单层  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  的带隙在 1.82 ( $x = 0.2$ )  $\sim$  1.99 ( $x = 1$ ) eV 的范围内根据  $x$  的不同连续可调。此后, 他们又利用第一性原理计算的方法对单层  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  的电子结构特性做了进一步的研究。EBS 计算揭示了单层  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  在  $x$  的 0 $\sim$ 1 范围内均为直接带隙的半导体, 与其荧光光谱相一致。

这些研究为二维过渡金属硫属化合物合金材料在电子、光电子等纳米器件方面的应用奠定了坚实的基础。

### 1.4.6 异质结构和复合材料

因为界面处存在相互作用, 异质结构往往会具有其组分不具有的电子特性, 组建异质结也是半导体学中调控电子特性的一种常用方法。近来, 二维过渡金属硫化物的异质结构也受到了关注。K. Kořmider 和 J. Fernández-Rossier 对一层  $\text{MoS}_2$  和一层  $\text{WS}_2$  堆砌

而成的  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  双层异质结构进行了研究, 如图 1.17 所示<sup>[82]</sup>。他们发现不同于双层  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  异质结具有直接的光学带隙, 该带隙比单层  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的直接带隙要小, 而且布里渊区 K 点的最低能量的电子和最高能量的空穴处在不同的单层纳米膜中 (分别位于  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  中), 因此  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  属于 II 型异质结。Liangzhi Kou 等人<sup>[83]</sup>对异质结构 $(\text{MoX}_2)_n(\text{MoY}_2)_m$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ( $m+n=6$ ) 的结构稳定性及电子结构特性进行了研究。结果表明异质结构的稳定性及电子结构特性取决于其组分种类及各组分的层数, 异质结构的带隙可在一个较大的范围内被界面处的晶格失配和自发极化进行调节, 而且其带隙也可以被外加的电场所调控。

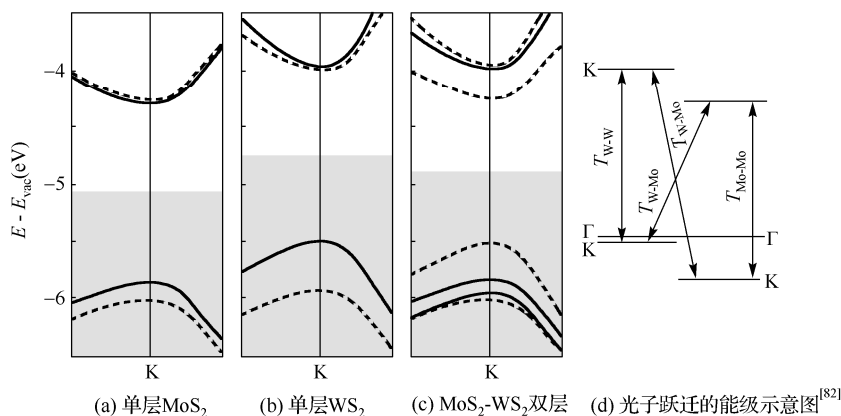


图 1.17  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  的能带结构

### 1.4.7 界面特性

在用于纳米电子器件时, 二维 TMD 原子膜是要和绝缘材料焊接在一起的。为此, 探索衬底对 TMD 原子膜存在的可能影响就显得尤为重要。  $\text{SiO}_2$  是一种常用的绝缘衬底材料, 有关石墨烯置于  $\text{SiO}_2$  衬底的实验和理论研究<sup>[84-85]</sup>以及  $\text{MoS}_2$  原子膜制备于  $\text{SiO}_2$  衬底上的实验工作的报道已有不少。Kapildeb Dolui 等人<sup>[86]</sup>开展了  $\text{MoS}_2$  单层膜置于  $\text{SiO}_2$  衬底上 ( $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ) 的有关理论工作, 研究了界面掺杂和缺陷对体系电子结构的影响。在理论研究中, 通常会考虑 O 终结的和 H 钝化的两种  $\text{SiO}_2$  表面。Kapildeb Dolui 等人<sup>[86]</sup>的模型也取了这两种  $\text{SiO}_2$  表面, 同时又考虑了表面缺陷和吸附 Na 原子的情况。通过第一性原理的计算, 他们发现  $\text{MoS}_2$  单层膜置于 O 终结的和完全 H 钝化的  $\text{SiO}_2$  表面上时, 它们间的相互作用很弱, 衬底对  $\text{MoS}_2$  的电子结构几乎没有影响[如图 1.18(a)所示], 此时  $\text{MoS}_2$  的电导性不变,  $\text{SiO}_2$  可作为理想的栅极。当 O 终结的和完全 H 钝化的  $\text{SiO}_2$  表面上吸附一个 Na 原子时, 在导带底 (CBM) 的下面形成了一个浅施主能态, 这一小的激活能使  $\text{MoS}_2/\text{Na-SiO}_2$  体系成为 n 型半导体, 如图 1.18(b)所示; 同时这也表明对于  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系, Na 是有效的 n 型掺杂物质, 和衬底的表面形貌无关。但是, 当 O 终结的  $\text{SiO}_2$  表面吸附一个 H 原子时, 引起的杂质能级位于 CBM 下面大约 0.9eV 处, 其上的电子不容易被激发到导带, 形成了一个稳定的局域态, 因此不会影响  $\text{MoS}_2$  的电导率。当 H 钝化

的  $\text{SiO}_2$  表面缺失一个 H 而形成一个 O 的悬空键时，费米能级处于价带顶（VBM）的下面，使  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系成为 p 型半导体，如图 1.18(c)所示。

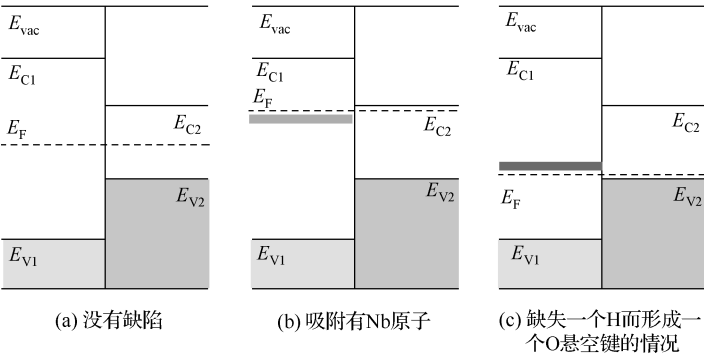


图 1.18  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  能带示意图

### 1.5 寻找新的二维材料

材料科学的发展依赖于发现新材料并获取和理解它们性质的能力。当降低化合物维度时，这一点显得尤为明显，因为维度的降低可能会导致一些不可预知的新的物理和化学性质的出现，石墨烯就是一个很好的例子。对于二维材料的研究，人们也在尝试探索除了石墨烯、氮化硼、硫属化合物等之外的其他未被发现的新材料。S. Lebègue 等人<sup>[87]</sup>利用第一性原理的方法，对国际晶体数据库（ICSD）所包含的晶体结构进行计算筛选，寻找到了 40 种到目前未被报道的二维化合物材料，如表 1.3 所示。同时，他们也对这些新型二维材料的电子和磁性特征做了研究。这些工作将会促进二维纳米材料的新发展，拓展二维材料在纳米器件方面的应用。

表 1.3 目前未被报道的二维化合物材料<sup>[87]</sup>

二维化学 分子式	3D ICSD 号码	能隙值(eV)	磁性	二维化学 分子式	3D ICSD 号码	能隙值(eV)	磁性
PbIF	150193	2.3		PbSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	250250	0.8	
HgI <sub>2</sub>	150345	1.8		KC <sub>6</sub> FeO <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	280850	4.5	
ZrClN	151468	1.9		MgI <sub>2</sub>	281551	3.6	
BaIF	155006	4.3		BiO	391354	1.5	
SrIF	155009	4.5	AFM	FeBr <sub>2</sub>	410924	0.5	AFM
AlCl <sub>2</sub>	155670	Metal		MgPSe <sub>3</sub>	413165	2.1	
Ag <sub>2</sub> ReCl <sub>6</sub>	156662	Metal		IYGa	417149	Metal	
Ni <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Sb	158485	Metal		Pte <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	418978	Metal	
Bi <sub>14</sub> Te <sub>13</sub> S <sub>8</sub>	159356	0.9		ScP <sub>2</sub> AgSe <sub>6</sub>	420302	1.8	
MgBr <sub>2</sub>	165972	4.8	FM	CrSiTe <sub>3</sub>	626809	0.6	FM
Cu <sub>2</sub> S	170640	Metal		FePSe <sub>3</sub>	633094	0.05	
P <sub>2</sub> AgSe <sub>6</sub> Bi	170642	1.4		FeS	633302	Metal	



续表

二维化学 分子式	3D ICSD 号码	能隙值(eV)	磁性	二维化学 分子式	3D ICSD 号码	能隙值(eV)	磁性
P <sub>2</sub> CuSe <sub>6</sub> Bi	170773	0.8		FeTe	633877	Metal	FM
YI <sub>3</sub>	193940	3.1		Sb <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	637823	0.2	
GaS	246905	2.4		SbSiNi	646436	Metal	
VCl <sub>2</sub>	246906	Metal		PbO	647260	2.5	
VBr <sub>2</sub>	246907	Metal		CdI <sub>2</sub>	655780	2.5	
VI <sub>2</sub>	247089	Metal		GaSe	660262	1.8	
PFeLi	250249	Metal		ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	660273	Metal	
PbBi <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>		1.0		Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	660333	Metal	

## 参 考 文 献

- [1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S., V.et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science* 2004, 306 (5696), 666-669.
- [2] Han M. Y., Özyilmaz B., Zhang Y., et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons[J]. *Physical review letters* 2007, V98 (20), 206805.
- [3] Li X., Wang X., Zhang L., et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. *Science* 2008, 319 (5867), 1229-1232.
- [4] Jiao L., Zhang L., Wang X., et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes[J]. *Nature* 2009, V458 (7240), 877-880.
- [5] Zhang Y., Tang T. T., Girit C., et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene[J]. *Nature* 2009, V459 (7248), 820-823.
- [6] Lee C., Wei X., Kysar J. W., et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science* 2008, 321 (5887), 385-388.
- [7] Balandin A. A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nat Mater* 2011, V10 (8):569-581.
- [8] Mayorov A. S., Gorbachev R. V., Morozov S. V., et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature[J]. *Nano Lett* 2011, 11 (6), 2396-2399.
- [9] Morozov S., Novoselov K., Katsnelson M., et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Physical Review Letters* 2008, V100 (1), 016602.
- [10] Nair R., Blake P., Grigorenko A., et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science* 2008, V320 (5881), 1308-1308.
- [11] Zeng Z., Sun T., Zhu J., et al. An Effective Method for the Fabrication of Few-Layer-Thick Inorganic Nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, V51 (36), 9052-9056.
- [12] Zhang Y. J., Ye J. T., Yomogida Y., et al. Formation of a Stable p-n Junction in a Liquid-Gated MoS<sub>2</sub> Ambipolar Transistor[J]. *Nano Letters* 2013, V13 (7), 3023-3028.
- [13] Balendhran S., Ou J. Z., Bhaskaran M., et al. Atomically thin layers of MoS<sub>2</sub> via a two step thermal

- evaporation–exfoliation method[J]. *Nanoscale* 2012, V4 (2), 461-466.
- [14] Feng J., Sun X., Wu C., et al. Metallic few-layered VS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets: high two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2011, V133 (44), 17832-17838.
- [15] Kibsgaard J., Chen Z., Reinecke B. N., et al. Engineering the surface structure of MoS<sub>2</sub> to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis[J]. *Nat Mater* 2012, V11 (11), 963-969
- [16] Xu M., Liang T., Shi M., et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical reviews* 2013, V113 (5), 3766-3798.
- [17] Coleman J. N., Lotya M., O'Neill A., et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science* 2011, V331 (6017), 568-571.
- [18] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005, V102 (30), 10451-3.
- [19] Yi D., Yanli W., Jun N., et al. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX<sub>2</sub>(M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers[J]. *Physica. B, Condensed Matter* 2011, V406 (11), 2254-2260.
- [20] Kuc A., Zibouche N., Heine T., Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B* 2011, V83 (24).
- [21] Eda G., Fujita T., Yamaguchi H., et al. Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS<sub>2</sub>[J]. *ACS Nano* 2012, V6 (8), 7311-7317.
- [22] Eda G., Yamaguchi H., Voiry D., et al. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Letters* 2011, V11 (12), 5111-5116.
- [23] Wilson J. A., Yoffe A. D., The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties[J]. *Advances in Physics* 1969, V18 (73), 193-335.
- [24] Bissessur R., Kanatzidis M. G., Schindler J., et al. Encapsulation of polymers into MoS<sub>2</sub> and metal to insulator transition in metastable MoS<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, (20), 1582-1585.
- [25] Py M. A., Haering R. R., Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS<sub>2</sub> and related compounds[J]. *Canadian Journal of Physics* 1983, V61 (1), 76-84.
- [26] Frindt R. F., Yoffe A. D., Physical Properties of Layer Structures: Optical Properties and Photoconductivity of Thin Crystals of Molybdenum Disulphide[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 1963, V273 (1352), 69-83.
- [27] Ganal P., Olberding W., Butz T., et al. Soft chemistry induced host metal coordination change from octahedral to trigonal prismatic in 1T-TaS<sub>2</sub>[J]. *Solid State Ionics* 1993, V59 (3-4), 313-319.
- [28] Brivio J., Alexander D. T. L., Kis A., Ripples and Layers in Ultrathin MoS<sub>2</sub> Membranes[J]. *Nano Letters* 2011, V11 (12), 5148-5153.
- [29] Hu P., Wen Z., Wang L., et al. Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors[J]. *ACS Nano* 2012, V6 (7), 5988-5994.
- [30] Late D. J., Liu B., Luo J., et al. GaS and GaSe Ultrathin Layer Transistors[J]. *Advanced materials* 2012,

V24 (26), 3549-3554.

- [31] Arpin K. A., Mihi A., Johnson H. T., et al. Multidimensional architectures for functional optical devices[J]. *Advanced materials* 2010, V22 (10), 1084-101.
- [32] Rice C., Young R., Zan R., et al. Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B* 2013, V87 (8), 081307.
- [33] Ataca C., Sahin H., Ciraci S., Stable, Single-Layer MX<sub>2</sub> Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure[J]. *Journal of Physical Chemical C* 2012, V116, 8983-8999.
- [34] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., et al. High-yield production of grapheme by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology* 2008, V3, 563-568.
- [35] Coleman J. N., Lotya M., O'Neill A., et al., Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science* 2011, V331, 568-571.
- [36] Ramakrishna Matte H. S. S., Gomathi A., Manna A. K., et al. MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Analogues of Graphene[J]. *Angewandte Chemie* 2010, V122 (24), 4153-4156.
- [37] Lin C., Zhu X., Feng J., et al. Hydrogen-Incorporated TiS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets with Ultrahigh Conductivity for Stamp-Transferrable Electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2013, V135 (13), 5144-5151.
- [38] Zeng Z., Yin Z., Huang X., et al. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication[J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, V50 (47), 11093-11097.
- [39] Feng J., Sun X., Wu C., et al. Metallic Few-Layered VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2011, V133 (44), 17832-17838.
- [40] Son J. S., Wen X. D., Chae J., et al. Large-scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick CdSe nanosheets[J]. *Angewandte Chemie* 2009, V48, 6861-6864.
- [41] Lee Y. H., Zhang X. Q., Zhang W., et al. Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition[J]. *Advanced materials* 2012, V24 (17), 2320-2325.
- [42] Liu K. K., Zhang W., Lee Y. H., et al. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS<sub>2</sub> Thin Layers on Insulating Substrates[J]. *Nano Letters* 2012, V12 (3), 1538-1544.
- [43] Popov I., Seifert G., Tománek D., Designing electrical contacts to MoS<sub>2</sub> monolayers: a computational study[J]. *Physical review letters* 2012, V108 (15), 156802.
- [44] Mak K. F., Lee C., Hone J., et al. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor[J]. *Physical Review Letters* 2010, V105 (13).
- [45] Late D. J., Liu B., Matte H. S. S. R., et al. Hysteresis in Single-Layer MoS<sub>2</sub> Field Effect Transistors[J]. *ACS Nano* 2012, V6 (6), 5635-5641.
- [46] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. *Nature nanotechnology* 2011, V6 (3), 147-150.
- [47] Zhang Y., Ye J., Matsushashi Y., et al. Ambipolar MoS<sub>2</sub> Thin Flake Transistors[J]. *Nano Letters* 2012, V12 (3), 1136-1140.

- [48] Yin Z. Y., Li H., Jiang L., et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors[J]. *ACS Nano* 2012, V6, 74-80.
- [49] Li H., Yin Z., He Q., et al. H., Fabrication of Single- and Multilayer MoS<sub>2</sub> Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature[J]. *Small* 2012, V8 (1), 63-67.
- [50] He Q., Zeng Z., Yin Z., et al. Fabrication of Flexible MoS<sub>2</sub> Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications[J]. *Small* 2012, V8 (19), 2994-2999.
- [51] Xiao J., Choi D., Cosimbescu L., et al. Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Chemistry of Materials* 2010, V22(16), 4522-4524.
- [52] Huang X., Qi X., Boey F., et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews* 2012, V41(2), 666-686.
- [53] Chang K., Chen W. X., L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS<sub>2</sub>/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano* 2011, V5(6), 4720-4728.
- [54] Soon J. M., Loh K. P., *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, V10, A250-A254.
- [55] Feng J., Sun X., Wu C. Z., Metallic few-layered VS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets: High two-dimensional conductivity for in-plane supercapacitors[J]. *Journal of American Chemical Society* 2011, V133, 17832-17838.
- [56] Yue Q., Kang J., Shao Z., et al. Mechanical and electronic properties of monolayer MoS<sub>2</sub> under elastic strain[J]. *Physics Letters A* 2012, V376 (12-13), 1166-1170.
- [57] Bertolazzi S., Brivio J., Kis A., Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>[J]. *Acs Nano* 2011, V5 (12), 9703-9709.
- [58] Castellanos-Gomez A., Poot M., Steele G. A., et al. Elastic Properties of Freely Suspended MoS<sub>2</sub> Nanosheets[J]. *Advanced materials* 2012, V24 (6), 772-775.
- [59] Splendiani A., Sun L., Zhang Y., et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Lett* 2010, V10 (4), 1271-1275.
- [60] Zhao W., Ghorannevis Z., Chu L., et al. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>[J]. *ACS Nano* 2012, V7 (1), 791-797.
- [61] Radisavljevic B., Whitwick M. B., Kis A., Integrated circuits and logic operations based on single-layer MoS<sub>2</sub>[J]. *Acs Nano* 2011, V5 (12), 9934-9938.
- [62] Wang K., Wang J., Fan J., et al. Ultrafast Saturable Absorption of Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> Nanosheets[J]. *ACS nano* 2013, V7 (10), 9260-9267.
- [63] Dumchenko D., Gherman C., Kulyuk L., et al. Intercalated halogen molecules as radiative centers in transition metal dichalcogenides layered crystals[J]. *Thin Solid Films* 2006, V495 (1-2), 82-85.
- [64] Kam K. K., Parkinson B. A., Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1982, V86 (4), 463-467.
- [65] Beal A. R., Hughes H. P., Liang W. Y., The reflectivity spectra of some group VA transition metal dichalcogenides[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1975, V8 (24), 4236.
- [66] Ataca C., Topsakal M., Aktürk E., et al. A comparative study of lattice dynamics of three- and two-Dimensional MoS<sub>2</sub>[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, V115, 16354-16361.

- [67] Kaasbjerg K., Thygesen K. S., Jacobsen K. W., Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS<sub>2</sub> from first principles[J]. *Physical Review B* 2012, V85, 115317.
- [68] Molina-Sánchez A., Wirtz L., Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B* 2011, V84, 155413.
- [69] Ma Y., Dai Y., Guo M., et al. Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayers[J]. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 2011, V13 (34), 15546-15553.
- [70] He J., Wu K., Sa R., et al. Magnetic properties of nonmetal atoms absorbed MoS<sub>2</sub> monolayers[J]. *Applied Physics Letters* 2010, V96 (8), 082504.
- [71] Ataca C., Ciraci S., Functionalization of Single-Layer MoS<sub>2</sub> Honeycomb Structures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, V115 (27), 13303-13311.
- [72] Yun W. S., Han S. W., Hong S. C., et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) [J]. *Physical Review B* 2012, V85 (3).
- [73] Conley H. J., Wang B., Ziegler J. I., et al. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Letters* 2013, V13 (8), 3626-3630.
- [74] Johari P., Shenoy V. B., Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains[J]. *ACS nano* 2012, V6 (6), 5449-5456.
- [75] Scalise E., Houssa M., Pourtois G., et al. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Research* 2011, V5 (1), 43-48.
- [76] Ramasubramaniam A., Naveh D., Towe E., Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B* 2011, V84 (20).
- [77] Liu Q., Li L., Li Y., et al. Tuning Electronic Structure of Bilayer MoS<sub>2</sub> by Vertical Electric Field: A First-Principles Investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, V116 (40), 21556-21562.
- [78] Dumcenco D. O., Chen K. Y., Wang Y. P., et al. Raman study of 2H-Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> layered mixed crystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, V506 (2), 940-943.
- [79] Yousefi G. H., Agarwal M. K., Hall effect measurements of Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (0 < x < 1) dichalcogenide single crystals[J]. *J Mater Sci Lett* 1993, V12 (22), 1731-1732.
- [80] Komsa H. P., Krashennnikov A. V., Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Stability and Electronic Properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012, V3 (23), 3652-3656.
- [81] Chen Y., Xi J., Dumcenco D. O., et al. Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys[J]. *ACS nano* 2013, V7 (5), 4610-4616.
- [82] Kośmider K., Fernández-Rossier J., Electronic properties of the MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> heterojunction[J]. *Physical Review B* 2013, V87 (7), 075451.
- [83] Kou L., Frauenheim T., Chen C., Nanoscale Multilayer Transition-Metal Dichalcogenide Heterostructures: Band Gap Modulation by Interfacial Strain and Spontaneous Polarization[J]. *The*

*Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, V4 (10), 1730-1736.

- [84] Shemella P., Nayak S. K., Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry[J]. *Applied Physics Letters* 2009, V94 (3), 032101.
- [85] Ryu S., Liu L., Berciaud S., et al. Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO<sub>2</sub> substrate[J]. *Nano Lett* 2010, V10 (12), 4944-4951.
- [86] Dolui K., Rungger I., Sanvito S., Origin of the n-type and p-type conductivity of MoS<sub>2</sub> monolayers on a SiO<sub>2</sub> substrate[J]. *Physical Review B* 2013, V87 (16), 165402.
- [87] Lebègue S., Björkman T., Klintonberg M., et al. Two-Dimensional Materials from Data Filtering and Ab Initio Calculations[J]. *Physical Review X* 2013, V3 (3).

## 第 2 章 理论方法和计算软件

第一性原理计算是从电子结构出发，根据原子核和电子相互作用的原理及其基本运动规律，运用量子力学原理，从具体要求出发，经过一些近似处理后，利用自洽场法求解薛定谔方程，解得电子本征波函数和本征能量，进而通过计算本征能量得到系统的各种性质。在进行计算的时候，我们只需要告诉程序使用的原子和它们的位置，没有其他实验的、经验的或者半经验的参量，所以这种计算方法在化学中一般称为从头计算（Ab initio Calculation），而在物理中一般称为第一性原理计算（First-principles Calculation）。本章主要介绍第一性原理计算基于的密度泛函理论和本书建立模型及计算所用到的软件。

### 2.1 密度泛函理论

密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法，物理和化学上都有广泛的应用，特别是用来研究分子和凝聚态材料的性质。它目前已经成为计算凝聚态物理、计算化学和计算材料学的主要方法和核心技术。在密度泛函理论出现之前，电子结构理论的经典方法，如 Hartree-Fock 方法，是基于复杂的多电子波函数的。一旦电子的波函数已知，那么体系的能量、电子密度分布等物理量也可以求得。而密度泛函理论是以电子密度取代波函数作为研究的基本量的，其他所有的物理量都是电子密度的泛函形式。这种理念最早是由 Thomas 和 Fermi 等人于 20 世纪 20 年代首先提出的，但他们的模型并没有考虑交换能。1930 年，Dirac 在 Hartree-Fock 模型的基础上加入了局域近似条件下的交换作用。尽管如此，Thomas-Fermi-Dirac 理论由于完全忽略了电子之间的关联作用，在大多数应用中表现得并不精确，直到 Hohenberg-Kohn 定理提出之后，密度泛函理论才有了坚实的理论依据。Hohenberg-Kohn 在 1964 年首次指出体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函，并证明了以基态电子密度为变量，将体系能量最小化之后就得到了体系的基态能量。密度泛函理论最普遍的应用是通过 Kohn-Sham (KS) 方程实现的。在 KS-DFT 的框架中，最难处理的多体问题被简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。

#### 2.1.1 绝热近似

物质的物理和化学性质的微观描述是一个很复杂的问题。通常来讲，需要处理的是一个具有相互作用的原子的集合，同时还必须考虑外场的影响。这个粒子的集合可以处于气相或凝聚相，它们可能是气体、液体、固体或其他无定形态等。无论其形态是什么，

都可以通过库仑作用来描述原子核和电子之间的相互作用。在形式上,可以将这样一个体系的哈密顿量写成下面的一般形式:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2-1)$$

式中,  $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{p}_i$ 、 $m$ 、 $-e$  分别代表电子的坐标、动量、质量和电荷;  $\mathbf{R}_\alpha$ 、 $\mathbf{P}_\alpha$ 、 $M_\alpha$ 、 $Z_\alpha e$  代表原子核的相应量。为简便计算,这里暂且忽略了电子的自旋。原则上,凝聚态的所有物理性质都包含在式(2-1)中。但是,要从与之相应的薛定谔方程中得出所有的信息是不可能的。既然直接求解是行不通的,人们提出了一些近似和模型来简化这个问题。我们考虑一个具有  $N$  个全同粒子的固体的简单模型,其中一定数量的近核电子可认为被紧紧束缚在核的周围,这些束缚电子是定域的,因而对固体性质的贡献很小。然而,外层轨道的电子可以是离域的,实际上,当原子结合在一起形成固体时,这些价电子的组态变化很大,而近核电子却比较稳定,因此固体的很多性质主要由价电子决定,可以把原子核和它的束缚电子视为一个整体,称为离子芯,固体可视为由价电子和离子芯组合而成。如果我们进一步假设在全同粒子系统中平均每个离子周围只有一个价电子,则系统的 Hamilton 量可以写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i\alpha} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) \quad (2-2)$$

式中,  $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$  是屏蔽 Coulomb 势,而  $v(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta)$  是短程势。

对于固体中的电子系统,总体的电子波函数取决于做热振动的离子的瞬时相对位置。电子运动得很快,而原子核只是在它们的平衡位置附近振动;电子能绝热于核的运动,而原子核只能缓慢地跟上电子分布的变化。因此,有可能将整个问题分成两部分考虑:考虑电子运动时,原子核是处于它们的瞬时位置上,而考虑核的运动时,则不考虑电子在空间的具体分布。这个近似称为绝热近似或玻恩-奥本海默近似。在绝热近似下,若忽略式(2-2)中电子和离子的耦合,我们只要分别研究两个独立的子系统即可。一个子系统是离子间相互作用的系统,可写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} v(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta) + \sum_\alpha v_e(\mathbf{R}_\alpha) \quad (2-3)$$

式中,  $v_e(\mathbf{R}_\alpha)$  是电子对离子的平均作用。另一个子系统是电子间相互作用系统,其中包括一个静态势场

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v(\mathbf{r}_i) \quad (2-4)$$

$v(\mathbf{r}_i)$  是所有离子对第  $i$  个电子所产生的平均势场。对一个周期结构或均匀结构来讲,



可以认为对所有的电子,  $\psi(\mathbf{r}_i)$  都具有相同的形式。虽然电子和离子振动可以根据绝热近似分离开, 但是强大的离子势场依然存在, 并可以看成对电子的一个平均外场<sup>[1]</sup>。

### 2.1.2 Hartree-Fock 近似

在 Born-Oppenheimer 近似下, 电子与原子核的运动可以分开, 而对于电子部分的哈密顿量, 求解其本征值也是相当困难的, 主要困难在于体系的电子之间的 Coulomb 相互作用。实际上, 能精确求解的体系仅有均匀的电子气系统、电子数较少的原子和某些分子。而且这些精确解往往是数值的, 想得到析解往往需要采取近似。尽管如此, 科学家们还是一直致力于解决这一问题。1928 年, 化学家 Hartree 提出了处理多体问题的第一个近似。他认为, 多电子波函数可以写成很多个单电子波函数的简单叠加形式。每个单电子有效势场中的薛定谔方程可以视为在其他所有电子构成的平均势场中作用的结果:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2-5)$$

其中

$$v_{\text{eff}}(r) = V(r) + \int \frac{\sum_{j \neq i}^N \rho_j(r')}{|r - r'|} \mathrm{d}r' \quad (2-6)$$

这里的

$$\rho_j(r) = |\psi_j(r)|^2 \quad (2-7)$$

是第  $j$  个粒子的电子密度。式 (2-6) 右边的第二项为由电荷分布  $\sum_{j \neq i}^N \rho_j(r)$  所产生的经典静电势。需要指出的是, 这里的电荷密度并没有包含第  $i$  个粒子的电荷作用, 因此 Hartree 近似中没有考虑粒子的自相互作用。在这个近似中, 多粒子体系的能量并不仅仅是单个粒子本征能量的简单叠加, 因为有效势中把电子和电子之间的相互作用考虑了两次。正确的能量表达式是:

$$E_{\text{H}} = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \mathrm{d}r \mathrm{d}r' \quad (2-8)$$

包含  $N$  的微分方程可以通过初始猜测的波函数中的可变参数求得能量的最小值, 或者通过公式重新求解电子密度, 然后把它们代回到有效势的表达式中, 再重新求解薛定谔方程。这个过程需要反复迭代, 直到输入和输出的波函数或者有效势达到自洽, 这就是 Hartree 近似的自洽过程。Hartree 近似中把所有的电子都视为没有差别的粒子, 没有考虑电子波函数的反对称性, 因此 Hartree 方程在实际应用中是不成功的。1930 年, Hartree 的学生 Fock 在考虑了泡利不相容原理的基础上提出了反对称多电子波函数, 这个波函数中包含粒子之间的交换作用, 被称为 Hartree-Fock (HF) 近似或者自洽场近似, 这一方法在之后的很长一段时期内成为化学家们用来计算分子的电子结构的主要方式。事实上,

尽管多体关联效应（在实际体系中由于两体相互作用的存在，体系总的波函数并不能被简单地分解为单粒子波函数的叠加）完全被忽略了，它还是成功地为原子系统描绘了一幅非常合理的图像。同时 HF 近似也合理地描述了原子之间成键的状况。HF 方程在形式上看起来和 Hartree 方程是相同的，但是由于前者考虑了交换作用，因此在微分方程中有新的相互作用项被引入：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\sum_{\sigma', j=1}^N \rho_j(r', \sigma')}{|r - r'|} dr' \right) \psi_i(r, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left( \sum_{\sigma'} \int \frac{\psi_j^*(r', \sigma') \psi_i(r', \sigma')}{|r - r'|} dr' \right) \psi_i(r, \sigma) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \psi_j(r, \sigma) \quad (2-9)$$

式 (2-9) 表示的单电子方程就是 HF 方程。

### 2.1.3 Thomas-Fermi-Dirac 理论

1927 年, Thomas 和 Fermi 提出了将电子密度作为量子多体问题最基本变量的思想<sup>[2~3]</sup>, 然后把体系的能量视为电子密度的泛函。但是 Thomas-Fermi 理论忽略了电子之间的交换关联作用。1930 年, 在局域近似条件下, Dirac 引入了交换相互作用<sup>[4]</sup>, 那么电子的能量泛函在外场  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  中可以表示为:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = C_1 \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2-10)$$

式中, 右边第一项为动能的局域近似表达式,  $C_1 = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.781$  个原子单位; 第二项为外势作用能; 第三项为局域交换项,  $C_2 = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$ ; 第四项为电子之间的 Hartree 项。

可以通过对泛函在限制条件  $\int d^3\mathbf{r} \rho = N$  下的变分获得电子基态的密度及能量。由 Lagrange 不定乘法可得:

$$\int d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{5}{3} C_1 \rho^{2/3} + V - \mu \right\} \delta \rho = 0 \quad (2-11)$$

在此,  $V = V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{x}}$ 。当且仅当满足

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} + V - \mu = 0 \quad (2-12)$$

时, 式 (2-11) 对任何  $\delta$  都成立。

Thomas-Fermi-Dirac 近似求解的过程比较简单, 因此, 物理和化学中的一些本质现象会被忽略掉, 如分子中的成键情况、电子的壳层结构等。为此在很长时间内该理论并没有引起人们的广泛关注, 直到 20 世纪 60 年代 Hohenberg-Kohn 定理的提出。

### 2.1.4 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年, P.Hohenberg 和 W.Kohn 提出并证明了 Hohenberg-Kohn 定理, 为密度泛函理论奠定了基础<sup>[5]</sup>。该定理主要包含以下两个部分。

**定理一:** 对于任何一个相互作用的粒子体系, 其外部势场  $V$  由基态电子密度  $\rho$  唯一决定, 最多可以附加一个无关紧要的常数。

证明: 假设外势场不是由电子密度唯一决定的, 那么将会存在两个具有相同基态电子密度的外势场  $V_1$  和  $V_2$ 。假设系统中包含  $N$  个电子, 在外势场  $V_1$  中, 系统的非简并基态密度为  $\rho$ ,  $\Psi_1$  为基态波函数,  $E_1$  为系统基态能量, 那么有:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_1 \rho d\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \quad (2-13)$$

式中,  $H_1$  是与  $V_1$  对应的总的 Hamiltonian 量,  $\hat{T}$  和  $\hat{U}$  分别是动能和相互作用势能算符。现在假设存在另一个外势  $V_2$  而且它不等于  $V_1$  + 常数, 其基态波函数为  $\Psi_2$ , 也不等于  $\Psi_1$ , 但有相同的  $\rho$ 。那么则有:

$$E_2 = \int V_2 \rho d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle \quad (2-14)$$

既然能量  $E$  是非简并的, 那么根据 Rayleigh-Ritz 变分原理可以给出两个不等式:

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \int V_1 \rho d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int [V_1 - V_2] \rho d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2-15)$$

和

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int [V_2 - V_1] \rho d\mathbf{r} \quad (2-16)$$

将式 (2-15) 和式 (2-16) 的两边分别相加, 我们得到下面一个自相矛盾的结果:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2-17)$$

由此可以说原来所做的假设是错误的, 即不存在具有相同  $\rho$  的第二个势场  $V_2$  满足  $V_2(\vec{r}) \neq V_1(\vec{r}) + \text{常数}$ 。因此可以肯定  $\rho$  唯一地决定了外势场  $V$ 。

推论: 既然外势场  $V$  由系统电子基态密度  $\rho$  唯一确定, 那么基态的波函数  $\Psi$  也由  $\rho$  唯一确定。

**定理二:** 在电子数不变的条件下, 对于任何一个多粒子体系, 体系的基态能量为总能  $E[\rho]$  关于电荷密度泛函的全局最小值, 对应的电荷密度为该体系精确的基态电荷密度。

这一定理也称为 Hohenberg-Kohn 变分原理, 可以根据 Rayleigh-Ritz 变分原理

$$E = \min_{\Psi} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2-18)$$

推得。推导过程遵循一些基于 Levy 所做的由约束试探解获得的简单推论<sup>[6]</sup>。每一个试探波函数  $\tilde{\Psi}$  对应一个试探电子密度  $\tilde{\rho}$ ，可通过对第一个变量之外的所有变量求积分，再乘以  $N$  得到。式 (2-18) 的最小值可通过两步求得。第一步选定一个试探电子密度  $\tilde{\rho}$ ，试探波函数用  $\tilde{\Psi}_{\tilde{\rho}}^{\alpha}$  表示。对于选定的密度  $\tilde{\rho}$ ，受约束能量的极值可表示为：

$$E_V = \min_{\alpha} \langle \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha} | \hat{H} | \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha} \rangle = \int V \tilde{\rho} d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] \quad (2-19)$$

其中

$$F[\tilde{\rho}] = \min_{\alpha} \left[ \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha} \right] \quad (2-20)$$

$F[\tilde{\rho}]$  是电子密度  $\tilde{\rho}$  的普适函数，这里的  $V$  无须明确知道。第二步，将方程对所有  $\tilde{\rho}$  求极小值：

$$E = \min_{\tilde{\rho}} E_V[\tilde{\rho}] = \min_{\tilde{\rho}} \left\{ \int V \tilde{\rho} d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] \right\} \quad (2-21)$$

对于非简并的基态，最小值对应基态电子密度  $\tilde{\rho}$ ；对于简并的基态，最小值则对应基态电子密度之一。Kohn 认为，Hohenberg-Kohn 最小值原理可以视为 Thomas-Fermi 原理形式上的变化。这样，通过对三维试探电子密度  $\tilde{\rho}$  求  $E_V[\tilde{\rho}]$  的极小值，就可以解决对  $3N$  维试探波函数  $\Psi$  求  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  的极小值问题，这要简单得多。

### 2.1.5 自洽 Kohn-Sham 方程

虽然 Hohenberg-Kohn 定理原则上给出了求解基态电子密度的方法，但是利用该方法进行求解却并不容易实现。事实上，直到 Kohn-Sham 方程被提出之后，密度泛函理论才得以被真正广泛应用。

电子间的相互作用势可以分解成静电势、交换势和关联势。其中由于依赖于体系本身的性质，关联作用最难处理。W.Kohn 和 L.Sham 于 1965 年提出了一个非相互作用多电子体系的假设，它与相互作用多电子体系具有相同的电子密度<sup>[7]</sup>。这样，可以把所有复杂的相互作用都包含到交换关联作用项中去，而且用非相互作用体系的动能来描述相互作用体系的动能项。通过对非相互作用体系进行求解，就可以得到相互作用体系的电子密度和能量，而且交换关联泛函的精确程度决定了计算精度。

$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  为相互作用体系基态的电子密度矩阵，包括自旋向上和自旋向下两部分，即  $\rho_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = \sum_s \rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ， $s=1, 2$ ，其中  $\rho_s$  可以表示为：

$$\rho_s = \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \phi_{i,s}(\mathbf{r}) \phi_{i,s}^*(\mathbf{r}') \quad (2-22)$$

式中， $\phi_{i,s}$  为单粒子的自旋轨道函数， $n_{i,s}$  为这些轨道的占据数。动能可以表示为：

$$T = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{\infty} n_{i,s} \left\langle \phi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_{i,s} \right\rangle \quad (2-23)$$

现在, 假设存在一个等价的非相互作用体系, 即其基态能量和相互作用体系一致, 它的电子密度为  $\rho$ 。将此体系称为非相互作用参考体系, 其哈密顿量为:

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_R \right) \quad (2-24)$$

这里的势能  $V_R$  对应的体系基态密度为  $\rho$ , 这个哈密顿量由于不包含电子间的相互作用, 其本征态可以用 Slater 形式来表达, 为:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{SD}[\phi_{1,s} \phi_{2,s} \cdots \phi_{N_s,s}] \quad (2-25)$$

这里设定当  $i \leq N_s$  ( $s=1, 2$ ) 时的占据数为 1, 而当  $i > N_s$  时的占据数为 0。因此电子密度可以表示为:

$$\rho = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\phi_{i,s}|^2 \quad (2-26)$$

而动能项可以写成:

$$T_R[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \phi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_{i,s} \right\rangle \quad (2-27)$$

单粒子轨道函数  $\phi_{i,s}(\mathbf{r})$  是  $\hat{h}_R = -\frac{\nabla^2}{2} + V_R$  的第  $N_s$  个能量最低的本征函数, 有:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_R \right\} \phi_{i,s} = \varepsilon_{i,s} \phi_{i,s} \quad (2-28)$$

引入  $T_R[\rho]$ , 普适的密度泛函可以表示成以下形式:

$$F[\rho] = T_R[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2-29)$$

将此方程体系的交换关联能定义为对电子密度的泛函。

相互作用体系的动能项用非相互作用体系的动能来代替, 则会忽略掉其真实动能的关联部分, 那么则需要以其他的方式计入这部分。在实际计算中, 考虑动能的关联效应一般是对关联能函数进行重新定义。用式 (2.29) 代替总能量函数  $E_V[\rho] = F[\rho] + \int \rho V d\mathbf{r}$  中的  $F$ , 则总能可以表示为:

$$E_{KS}[\rho] = T_R[\rho] + \int \rho V d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (2-30)$$

该式即为 Kohn-Sham (KS) 函数。在电子数守恒的条件下, 即  $\int \delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ , 对上述

总能量求变分，则有：

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho} + V + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (2-31)$$

可以定义一个有效势场  $V_{\text{eff}}$ ：

$$V_{\text{eff}} = V + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\rho] \quad (2-32)$$

式中， $\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$  是交换关联势，所有的多体相互作用都被包含其中。那么可以得到一个本征方程：

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}} \right] \phi_{i,s} = \varepsilon_{i,s} \phi_{i,s} \quad (2-33)$$

其中的有效势场  $V_{\text{eff}}$  如式 (2.32) 所定义。这些方程就是 Kohn-Sham (KS) 方程。

由于电子密度唯一决定了有效势场  $V_{\text{eff}}$ ，而又需要通过求解 KS 方程的本征函数来得到电子密度，因此就需要通过一个自洽迭代的过程来求解 KS 方程。这种自洽求解过程通常被称为自洽场 (SCF) 方法。如图 2-1 所示通过自洽场法求解得到的单粒子波函数对应的电荷密度即为相互作用体系的基态电荷密度。体系的总能可由下式得到：

$$E_{\text{KS}}[\rho] = \sum_{i=s}^{N_s} \sum_{s=1}^2 \varepsilon_{i,s} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \left\{ E_{xc}[\rho] - \int \rho \mu_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \right\} \quad (2-34)$$

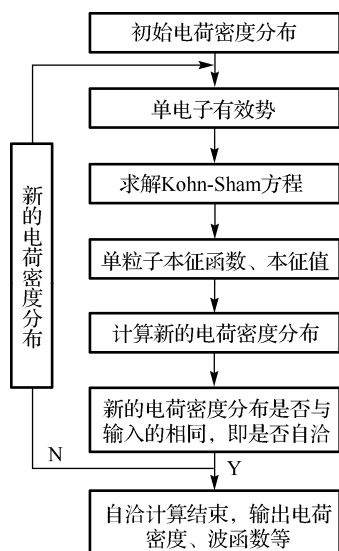


图 2-1 自洽求解 Kohn-Sham 方程的流程

### 2.1.6 交换关联泛函

虽然 Kohn-Sham 方程已经从形式上建立了密度泛函理论的理论框架, 能量泛函所有未知量都被归并到了交换关联项  $E_{xc}$  中, 但是只有找到交换关联泛函  $E_{xc}$  的精确表达形式, Kohn-Sham 方程才可以用来解决实际问题<sup>[8~10]</sup>。由于交换关联泛函包含许多非经典项, 其普适的准确表述形式并不存在。目前人们利用各种近似, 得到了许多实用的泛函形式, 包括局域密度近似泛函、广义梯度近似泛函和杂化密度泛函等。

#### (1) 局域密度近似

局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 是处理交换关联能最简单的方法。其基本思想是: 假定非均匀电子体系的电荷密度在空间的变化比较缓慢, 则可将整个系统划分成许多足够小的体积元, 每个小体积元中的电荷密度可以近似地视为一个常数  $\rho$ , 即在该小体积元中电子气的分布是均匀的而且它们之间无相互作用; 对于整个非均匀电子体系而言, 各个小体积元的电荷密度只依赖于它在空间所处的位置  $\mathbf{r}$ <sup>[11]</sup>。在局域密度近似下, 交换关联能量密度定义为:

$$\sigma_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{xc}^{LDA}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2-35)$$

交换关联能可以写成:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho \sigma_{xc}^{LDA}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2-36)$$

对于包含开放电子壳层的体系和磁性体系, 需要将 LDA 推广到局域自旋密度近似 (Local Spin Density Approximation, LSDA)。可以将 LSDA 理解为 LDA 在自旋极化体系中的形式, 将交换关联能量密度替换成自旋极化的形式, 可得到其表述形式:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int [\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] \varepsilon_{xc}^h[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\mathbf{r} \quad (2-37)$$

局域密度近似对很多材料, 特别是电子密度空间变化不大的体系的计算都给出了不错的结果<sup>[12]</sup>。对于有磁性的体系, 需要进一步考虑电荷密度的自旋方向, 此时局域密度近似应变为局域自旋密度近似 (Local Spin Density Approximation, LSDA)<sup>[13~14]</sup>。但 LDA 也具有不少缺点, 如对碱金属的能带宽度计算偏大、对结合能的估计普遍偏高、对一些 3d 或 4f 电子体系的能带计算和实验偏差较大等。由于这些缺陷的存在, LDA 方法不能对所有的体系都给出很好的结果, 在此情况下, 各种广义梯度近似得到了发展。

#### (2) 广义梯度近似

当电子密度在空间的变化比较缓慢时, 可以利用下面渐进有效的梯度展开形式来描述交换关联能:

$$E_{xc}[\rho] = \int A_{xc}[\rho] \rho^{4/3} d\mathbf{r} + \int C_{xc}[\rho] |\nabla \rho|^2 / \rho^{4/3} d\mathbf{r} + \dots \quad (2-38)$$

在 LDA 中仅保留了上式中右边的第一项。随着密度泛函理论的发展, 逐渐包含对梯度的二阶甚至三阶修正, 于是就发展出了所谓的广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximations, GGA) [15]。

在 GGA 中, 为了反映体系中电荷分布的不均匀性而引入了电荷密度的梯度, 交换关联能是电子密度及其梯度的泛函, 则有:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int \rho \varepsilon_{\text{xc}}[\rho] \mathrm{d}\mathbf{r} + \int F_{\text{xc}}[\rho, \nabla \rho] \mathrm{d}\mathbf{r} \quad (2-39)$$

GGA 与 LDA 相比, 对能量方面的计算有了很大的提高, 对材料平衡晶格常数和固体结合能的计算及对键长键角的计算都更加准确。GGA 泛函的种类也很多, 比如常用的 PW91<sup>[16]</sup>及 PBE<sup>[17]</sup>等。但是并不是对所有的系统 GGA 都能给出比 LDA 好的结果。而且, 与 LDA 相比, 采用 GGA 近似的计算量将高出许多, 因此在实际应用中需要根据研究对象进行抉择。

### (3) 杂化密度泛函

1993 年 Axel Becke 提出了杂化密度泛函的理论, 即将一部分 Hartree-Fock 精确交换泛函纳入 Kohn-Sham 方程。目前已发展的杂化泛函有多种形式<sup>[18-22]</sup>, 下面简要介绍物理类软件中应用较多的 HSE 杂化泛函。

PBE0 交换关联泛函的形式为:

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}} = E_{\text{x}}^{\text{PBE0}} + E_{\text{c}}^{\text{PBE}} = (1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF}} + E_{\text{c}}^{\text{PBE}} \quad (2-40)$$

式中, 混合系数  $\alpha = \frac{1}{4}$ , 由微扰理论得到。将上式的交换能项单独写出来, 则有:

$$E_{\text{x}}^{\text{PBE0}} = (1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{PBE}} + \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF}} \quad (2-41)$$

如果将短程项和长程项都给出, 式 (2-41) 则可表达为:

$$\begin{aligned} E_{\text{x}}^{\text{PBE0}} = & \underbrace{(1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + (1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{PBE,LR}}(\omega)}_{\text{PBE}} \\ & + \underbrace{\alpha E_{\text{x}}^{\text{HF,SR}}(\omega) + \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF,LR}}(\omega)}_{\text{HF}} \end{aligned} \quad (2-42)$$

对于长程项部分, 有  $E_{\text{x}}^{\text{HF,LR}}(\omega) = E_{\text{x}}^{\text{PBE,LR}}(\omega)$ , 那么可以得到:

$$E_{\text{x}}^{\text{HSE}} = \underbrace{(1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF,SR}}(\omega)}_{\text{SR}} + \underbrace{E_{\text{x}}^{\text{PBE,LR}}(\omega)}_{\text{LR}} \quad (2-43)$$

该式即为 HSE 杂化泛函的交换关联项表达式。最初提出的 HSE 的形式被称为 HSE03<sup>[23]</sup>, 后来发展的形式被称为 HSE06<sup>[24]</sup>, 它们的区别在于 Range Separation Parameter 的不同。杂化方法为提高分子性质的计算精度提供了途径, 如对键长、原子化能、振动频率等性质的计算, 杂化泛函的计算结果比以前的方法有明显的改善。



## 2.2 计算软件简介

随着算法的不断改进和计算机硬件的发展,目前已有不少基于密度泛函理论的计算程序包被开发出来。这些计算模拟软件的功能既有重叠之处,又各具特色,被用于不同目的的研究。借助于这些软件,材料科学有了长足的发展。本书的工作主要应用了 VASP 和 MS 两种软件程序包,下面给出它们的简介。

VASP 是 Vienna Ab-initio Simulation Pack-Age 的缩写,全称是维也纳从头计算模拟程序包<sup>[25~26]</sup>。作为现在最常用的计算程序包之一,该软件具有计算稳定、功能强大、并行程度高等优点,在分子和固体材料的计算模拟中都有广泛应用,可进行量子力学分子动力学计算(BOMD)和第一性原理的电子结构计算(DFT, HF)。它采用平面波基组,电子和离子的相互作用采用模守恒赝势或者投影缀加平面波方法。可以通过迭代求解 Kohn-Sham 方程进行 DFT 计算,也可以通过迭代求解 Roothaan 方程进行 Hartree-Fock 计算。各种杂化密度泛函方法(PBEO、HSE06、B3LYP 等)被加入在 5.x 版本中。此外, VASP 也可以进行多体微扰理论(二阶 Møller-Plesset 方法)和格林函数方法(GW 准粒子方法, ACFDT-RPA 方法)的计算。采用直接求逆迭代子空间的残量最小化(DIIS)和分块 Davidson 算法等有效的矩阵对角化技术来得到基态电子密度,每一步电荷密度的更新通过高效的 Broyden 和 Pulay 电荷密度混合方法来实现。本书所有的计算都基于该软件进行。

Materials Studio (MS) 是一个强有力的模拟工具,可以对构型优化、性质预测和 X 射线衍射分析,以及复杂的动力学进行模拟和量子力学计算。Materials Visualizer 是 Materials Studio 的中心模块,可以比较方便地用来建立和处理图形模型,包括高聚物、有机无机晶体、表面和层状结构、非晶态材料。本书主要利用该软件进行建立计算模型。

## 参 考 文 献

- [1] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学(上卷) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [2] Fermi E., Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* 1928, V48 (1-2), 73-79.
- [3] Thomas L. H. In The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press*: 1927, 542-548.
- [4] Dirac P. A. M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom[J]. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1930, V26 (03), 376-385.
- [5] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 1964, V136 (3B), B864.

- [6] Levy M., Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A* 1982, V26 (3), 1200.
- [7] Kohn W., Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 1965, V140 (4A), A1133.
- [8] J.C. Slater, T.M. Wilson, J.H. Wood. Comparison of several exchange potentials for electrons in the  $\text{Cu}^+$  ion. *Physical Review* 1969, V179, 28.
- [9] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters* 1980, V45, 566.
- [10] J.C. Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review* 1951, V 81, 385.
- [11] Kohn W., Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms[J]. *Physical review letters* 1996, V76 (17), 3168.
- [12] Jones R. O., Gunnarsson O., The density functional formalism, its applications and prospects[J]. *Reviews of Modern Physics* 1989, V61 (3), 689.
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* 1981, V23, 5048.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* 1992, V45, 13244.
- [15] Perdew J. P., Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole[J]. *Physical review letters* 1985, V55 (16), 1665.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B* 1986, V33, 8800.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* 1996, V77, 3865.
- [18] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 1993, V98, 5648.
- [19] Larry A. Curtiss, C. Jones, Gary W. Trucks, K. Raghavachari, John A. Pople. Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds. *The Journal of Chemical Physics* 1990, V93, 2537.
- [20] John A. Pople, M. Head-Gordon, Douglas J. Fox, K. Raghavachari, Larry A. Curtiss. Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies. *The Journal of Chemical Physics* 1989, V90, 5622.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* 1997, V78, 1396.
- [22] C. Adamo, V. Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: the *m*PW and *m*PW1PW models. *The Journal of Chemical Physics* 1998, V108, 664.
- [23] Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M., Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* 2003, V118 (18), 8207-8215.

- 
- [24] Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics* 2006, V125 (22).
- [25] Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* 1996, V6 (1), 15-50.
- [26] Fuchs M., Scheffler M., Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications* 1999, V119 (1), 67-98.



# 第 3 章 应力对二维过渡金属硫属化合物 纳米膜电子结构的影响

前面两章内容主要对二维材料的研究背景及理论基础做了阐述，在后面的章节中我们将对自己的研究工作和结果予以介绍。其中第 3 章主要研究了二维过渡金属硫属化合物  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) 纳米材料 (包括 2、4、6 层结构) 的电子结构及应力对它们电子结构的影响，应力包括面内双轴应力和面外法向压应力。

## 3.1 引言

材料的电学性质和光学性质都与材料的能带结构，特别是带隙密切相关。因此，在纳米电子器件和光电子器件中，调控材料的带隙具有重要的实际意义。例如，在发光二极管中，可以通过调节材料的带隙控制发光的波长和颜色。如果半导体的能隙能够通过外加条件 (如化学方法、外加电场、应力等) 进行调控或者实现半导体向金属的转变，那么半导体的应用范围不仅会扩大，而且还可以构造出可调控的纳米装置。这就是半导体中的“能带工程 (Band Engineering)”。

二维过渡金属硫属化合物  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 纳米材料具有半导体特性，在电子和光电子器件方法具有广阔的潜在应用，因此，如何调节此类材料的带隙引起了研究者的广泛兴趣。如果通过某些化学方法实现半导体带隙的调控，往往会破坏原子薄膜并导致无序性，从而破坏电子装置的形貌并影响电荷转移。外加电场可以有效调节半导体原子膜的能隙。A. Ramasubramaniam 课题组<sup>[1]</sup>和 Qihang Liu 课题组<sup>[2]</sup>分别研究了外加电场对双层  $\text{MoX}_2$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )、 $\text{WS}_2$  和双层  $\text{MoS}_2$  的电子结构特性的调控作用。结果均表明随着外电场的增大，这几种半导体原子膜的能隙均单调递减，最终减小为 0，过渡为金属。但是，引起半导体向金属转变的临界电场强度过大。而且，单层原子膜的电子结构几乎不会受外电场的影响。

应变工程 (Strain Engineering) 被认为是实现调控带隙的最好的方法之一。与化学方法相比，应力不会改变纳米膜的特性；与电场调节相比，应力又对单层原子膜有效。对二维纳米材料施加应力在实验上比较容易实现，只要让薄膜在晶格常数不匹配的衬底上生长即可<sup>[3-5]</sup>。纳米薄膜的应变又是可逆的，所以这种方式既可以取得等同于化学方法的效果，又不会对原子膜造成损坏。P. Johari 和 V. B. Shenoy<sup>[6]</sup>已经研究了在应力的作用下，单层  $\text{MX}_2$  原子膜的电子结构特性，结果表明在应力的作用下，这些单层膜的能带结构发生显著变化，从半导体特性逐步过渡为金属行为。Yun 等人<sup>[7]</sup>发现，即使很小的

应力都会导致  $\text{MoS}_2$  原子膜电子结构的变化,其直接带隙仅仅保持在应变的 $-1.3\%\sim 0.3\%$ 这个很窄的范围内,较大的应力(应变大于 $9.8\%$ )则会使薄膜变成金属。那么,可以推测出类似于单层膜,多层原子薄膜的性质也会受到应力的影响。而且相对于单层结构,双层或多层原子膜更容易在实验上制得。因此,在本章中,我们将研究双层和多层(4和6层)二维  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ ;  $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ ) 原子薄膜在机械应力作用下的电子结构。而且,文献[6]和[7]中的应力只是施加于膜的面内,这里除了面内双轴应力外,垂直于膜方向的压应力进行了考虑。

## 3.2 平面双轴应力对多层 $\text{MX}_2$ 的影响

### 3.2.1 计算方法和模型

本节的研究对象为双层和多层(4层和6层)  $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ ;  $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ ) 原子薄膜,由于8层厚度的  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的能带结构特性已近似于其块体材料<sup>[8]</sup>,这里的膜厚仅取为6层。我们利用软件 MS 来构建模型,图 3.1 则描述了双层  $2\text{H}_b$  - $\text{MX}_2$  的结构,图 3.1(a)和(b)分别为其侧视和俯视图,每个单分子层都是 X-M-X 的三明治结构,相邻层的 M 原子位于该层 S 原子的正上方。双层结构的重复堆砌即可形成 4 层和 6 层结构。 $a$  为面内晶格参数, $c/2$  是相邻两层金属原子间的距离,它们的实验和计算值列在表 3.1 中。

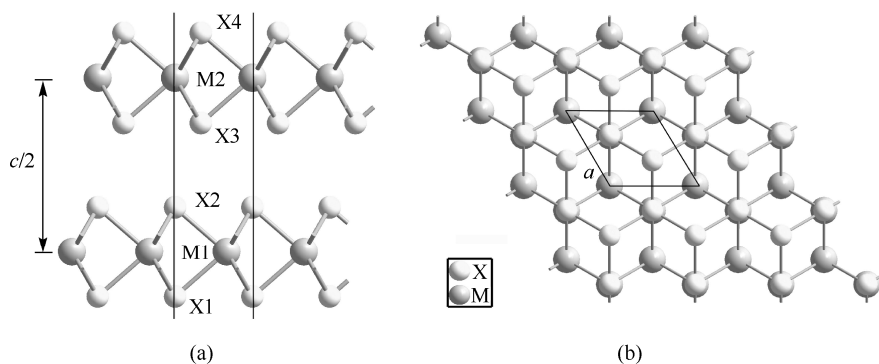


图 3.1 双层  $2\text{H}_b$   $\text{MX}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ ;  $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ ) 的结构

本节所涉及的所有几何结构的优化和电子结构特性的计算均采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的软件包 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)<sup>[9~11]</sup>,采用投影扩充波(PAW)赝势描述电子和离子间的相互作用<sup>[12]</sup>,电子间的交换关联作用则采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)中的 GGA 交换关联势来处理<sup>[13]</sup>。S 的 3s 3p、Se 的 4s 4p、Mo 的 4d 5s、W 的 5p 5d 6s 电子被作为价电子。布里渊区  $k$  的取样采用 Monkhorst-Pack (MP) 方法<sup>[14]</sup>。对于双层和多层  $\text{MX}_2$  纳米膜,相邻层间较弱的范德华力对层间距和电子结构都有重要的影响,在本节的计算中,我们采用 DFT-D2 方法,考虑了范德华力的作

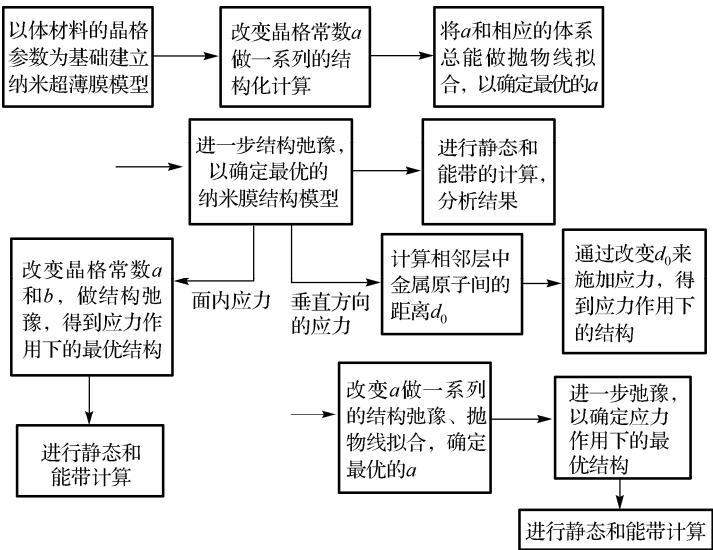
用<sup>[15]</sup>。对于所有计算，平面波截断能均取 400eV。结构弛豫采用共轭梯度运算方法，离子运动收敛精度为 0.01eV/Å，MP 方法  $k$  点取样为 11×11×1。电子受力计算自洽收敛精度为 10<sup>-5</sup>eV。态密度计算采用 tetrahedral 方法， $k$  点网格取样采用较为密集的 31×31×1，以确保得到精确的电荷密度和能态密度。为避免周期性结构间的相互作用， $z$  轴方向上 25 Å 的真空层被采用。

面内应力同时同等施加在  $x$  和  $y$  方向上，以下称为双轴应力。双轴应力通过晶格参数  $a$  ( $b$  和  $a$  相同) 的改变来实现，然后沿  $z$  轴做结构弛豫得到应力作用下的几何结构，进而对其电子结构进行计算。应变  $\varepsilon = (a_0 - a)/a_0$ ，其中  $a_0$  和  $a$  分别为平衡状态与应力作用下的晶格参数。

我们首先对 MX<sub>2</sub> 体材料的晶格参数和能带结构进行了计算，结果列在表 3.1 中，为了对比，各实验值也被列在其中，PBE 和 PBE+vdW 分别表示计算过程中没有包含和包含范德华力的因素。可以看出，利用这两种方法计算的面内晶格常数  $a$  都比实验值大，这是 PBE 自身的特点所决定的，但是与它们之间的差别还是很小的（不大于 0.2%），而且与相应实验值间的差别均小于 2%，位于第一性原理计算的误差范围内。但是，这两种方法给出的  $z$  轴方向的晶格常数  $c$  有着较大的差别，表明层间的范德华力对层间距的影响很大、是不可忽视的。不考虑范德华力的影响时，计算的  $c$  值要大得多，比相应的实验值要大 2% 以上，而考虑范德华力的  $c$  值与相应实验值间的差别均小于 2%，这也表明范德华力的作用将使 MX<sub>2</sub> 各层间结合得更为紧密。这些对比显示出 PBE+vdW 方法和实验结果符合较好，表明了 DFT-D2 方法的可靠性，以下计算均采用该方法。另外需要指出的是，利用 PBE+vdW 方法计算的能隙都小于相应的实验值，这是由于 DFT 自身的缺陷所导致的。

表 3.1 MX<sub>2</sub> 双层和体材料的晶格参数和能隙（为比较，体材料的实验值也被列入其中）

材料	泛函	体材料			双层材料		
		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$
	PBE	3.191	13.787	1.413	3.190	13.860	1.500
MoS <sub>2</sub>	PBE+vdW	3.198	12.366	1.015	3.199	12.330	1.167
	实验值	3.160	12.294 <sup>[14]</sup>	1.230 <sup>[16]</sup>			
PBE	3.327	14.436	1.376	3.327	14.465	1.423	
MoSe <sub>2</sub>	PBE+vdW	3.325	12.997	0.937	3.327	13.043	1.164
	实验值	3.299	12.938 <sup>[14]</sup>	1.09 <sup>[16]</sup>			
PBE	3.183	13.904	1.637	3.181	13.679	1.769	
WS <sub>2</sub>	PBE+vdW	3.189	12.465	1.213	3.191	12.482	1.322
	实验值	3.153	12.323 <sup>[17]</sup>	1.35 <sup>[16]</sup>			
PBE	3.318	14.916	1.475	3.317	14.752	1.540	
WSe <sub>2</sub>	PBE+vdW	3.315	13.073	1.108	3.318	13.140	1.375
	实验值	3.286	12.976 <sup>[17]</sup>	1.20 <sup>[16]</sup>			



本章的计算流程图

3.2.2 结果和讨论

我们对无应力状态下  $\text{MX}_2$  原子薄膜的晶格参数和电子结构进行了计算，其中双层的结果列于表 3.1 中，为了进行对比，PBE 的结果也被列入其中。可以看出，两种方法面内晶格参数的结果较为相近，而层间距的差别较大，说明在双层  $\text{MX}_2$  纳米膜中，范德华力仍起着非常重要的作用。和体材料的结果相比可以看出：双层  $\text{MX}_2$  纳米膜具有类似于其体材料的晶格结构，它们的晶格参数略大于块体材料。表 3.1 列出了双层  $\text{MX}_2$  纳米膜的能隙： $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的能隙值分别为 1.167eV、1.165eV、1.322eV 和 1.375eV。由于 DFT 自身的缺陷，这些计算结果要小于实验结果，但是这些数值与之前的报道具有较好的一致性。以双层  $\text{MoS}_2$  为例，我们的 1.167eV 的能隙仅比 Won Seok Yun 等人<sup>[7]</sup>的结果 1.23eV 小 0.063eV。况且，在这里需要指出的是，本章主要研究的是力学应力和薄膜的厚度对能隙变化趋势的影响，所有纳米膜的能隙都是利用相同的方法进行计算的，所以 DFT 低估带隙不会影响我们的主要结论。

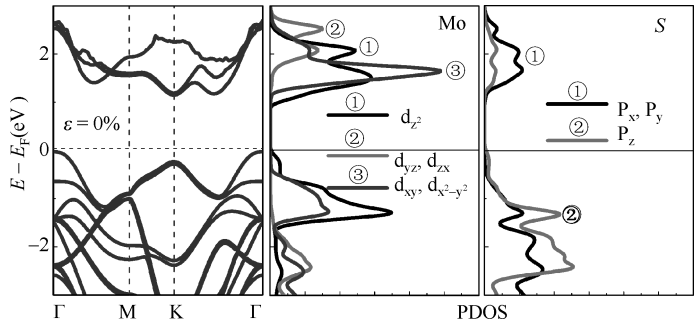


图 3.2 双层  $\text{MoS}_2$  的能带结构和 Mo 与 S 原子的分波电子能态密度

能带结构的计算显示出这些双层纳米膜均属于间接带隙半导体，价带顶（VBM）



和导带底（CBM）分别位于布里渊区的  $\Gamma$  点和 K 点。图 3.2 描述了双层  $\text{MoS}_2$  的能带结构和 Mo 与 S 原子的分波电子能态密度。能带结构结合原子分波能态密度可以看出，费米能级附近的电子态主要为 Mo 的 4d 和 S 的 3p 轨道，d 轨道的占据态主要由 Mo 原子的  $d_z$  和小部分杂化的  $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$  组成；在  $\Gamma$  点，也有相当部分 S 原子的 pz 轨道的贡献。在 K 点，d 轨道的占据态主要由 Mo 原子的  $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$  组成，而非占据态由 Mo 原子的  $d_z$  组成。

下面研究面内双轴应力对二维  $\text{MX}_2$  原子薄膜电子结构的调控作用。在面内应力的作用下，竖直方向即  $z$  方向上也要发生畸变，表 3.2 和表 3.3 分别给出了拉应力和压应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的结构参数和能隙值，可以看出，不仅 Mo 原子和 S 原子间的键长  $d_{\text{Mo-S}}$  发生改变，同时位于 S-Mo-S 层内的 S 原子间的距离  $d_{\text{S-S}}$  也发生了变化。这些结构的改变将对  $\text{MX}_2$  纳米膜的能带结构有重要的影响，下面给出详细讨论。

表 3.2 拉应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的结构参数和能隙值

拉应变(%)	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d_{\text{Mo-S}}(\text{\AA})$	$d_{\text{S-S}}(\text{\AA})$	$\theta(\text{S-Mo-S})$	$E_g(\text{eV})$
0.00	3.199	12.330	2.416	3.200	82.926	1.167
2.00	3.263	12.279	2.432	3.264	84.262	0.682
4.00	3.327	12.279	2.450	3.328	85.557	0.359
6.00	3.391	12.279	2.469	3.392	86.775	0.085
8.00	3.455	12.279	2.489	3.456	87.926	-0.127
10.00	3.519	11.622	2.505	3.520	89.428	-0.431

表 3.3 压应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的结构参数和能隙值

压应变(%)	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d_{\text{Mo-S}}(\text{\AA})$	$d_{\text{S-S}}(\text{\AA})$	$\theta(\text{S-Mo-S})$	$E_g(\text{eV})$
0.00	3.199	12.330	2.416	3.200	82.926	1.167
2.00	3.135	12.544	2.403	3.136	81.429	1.420
4.00	3.071	12.694	2.389	3.072	80.034	1.529
6.00	3.007	12.843	2.380	3.008	78.362	1.388
8.00	2.943	12.993	2.371	2.944	76.748	1.242
10.00	2.879	13.135	2.363	2.880	75.065	1.084
12.00	2.815	13.266	2.357	2.816	73.356	0.646
14.00	2.751	13.423	2.353	2.752	71.577	0.167
16.00	2.688	13.703	2.349	2.688	67.864	-0.879

图 3.3 和图 3.4 分别描述了  $\text{MoX}_2$  纳米膜的能隙随面内拉应力和压应力的变化曲线。可以看出：（1）在拉应力的作用下，各纳米膜的能隙都随应力的增大而单调减小，最终都小于零为负值，这里负值的能隙表示价带和导带重合的部分，也就意味着  $\text{MX}_2$  纳米膜显示出金属的性质。（2）虽然压应力的作用最终也使各  $\text{MX}_2$  纳米膜由半导体转变成了金属，但是这些变化还是与相应拉应力的作用稍有不同的，在较小压应力的作用下，纳米膜的能隙会随应力的增大而增大，而后随着压应力的进一步增大单调递减至负值。这些结果与以前关于  $\text{MoS}_2$  体材料的能隙随应力变化的报道<sup>[18]</sup>相一致。（3）在无应力状态下，

由于层间相互作用的存在，随着纳米膜的厚度从 2 层增至 4 层再增至 6 层，薄膜的带隙依次减小，这点与之前的报道<sup>[19, 8]</sup>相一致。(4) 不同厚度的纳米膜的带隙变化有大致相同的趋势，所以不管是在张应力还是压应力的作用下，随着膜厚度的增大，半导体向金属转变的临界应变都减小。(5) 与 3.3 节中“垂直压应力作用下双层  $\text{MX}_2$  纳米膜能隙的线性变化”不同，在面内拉应力和压应力的作用下， $\text{MX}_2$  纳米膜的能隙都未出现线性减小。(6) 在拉应力的作用下，对同一种金属原子， $\text{MS}_2$  比  $\text{MSe}_2$  具有更小的引起半导体向金属转变的应变；而在压应力的作用下， $\text{MSe}_2$  比  $\text{MS}_2$  具有更小的引起半导体向金属转变的应变。这与 P. Johari 和 V. B. Shenoy<sup>[6]</sup>对单层  $\text{MX}_2$  纳米膜的研究结果相一致，他们报道的原因是 Se 比 S 对价电子的束缚更弱。

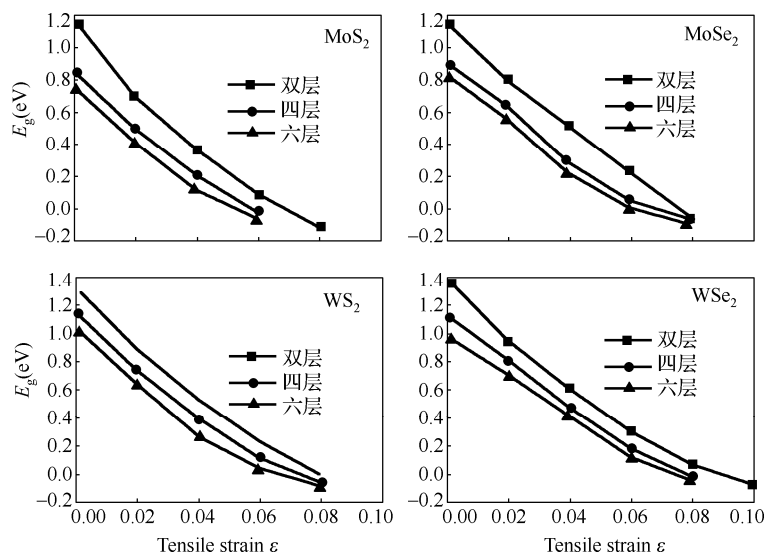


图 3.3  $\text{MoX}_2$  纳米膜的能隙随面内拉应力的变化曲线

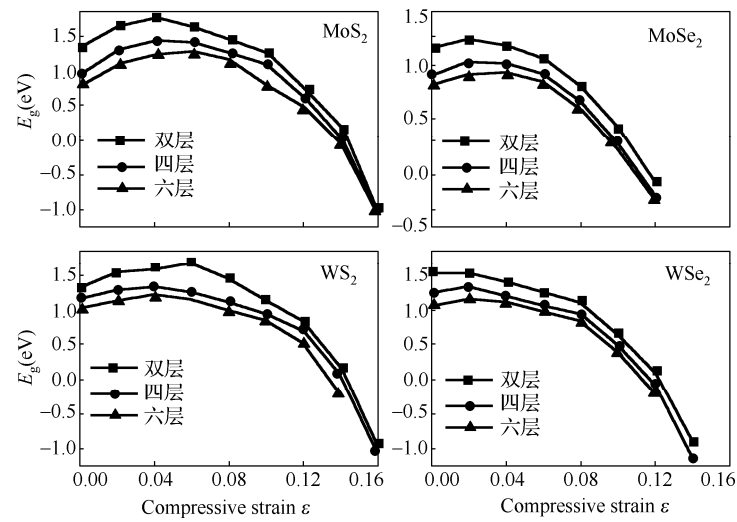


图 3.4  $\text{MoX}_2$  纳米膜的能隙随面内压应力的变化曲线

为了探讨面内应力对  $\text{MX}_2$  纳米膜电子结构特征的影响,我们研究了其能带结构随所加应力的变化并讨论了主要结果。为了简单起见,同时又不失一般性,我们选取双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜作为例子进行详细分析。图 3.5 描述了无应力和面内拉应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构和分波能态密度。可以看出,拉应力作用下能带结构的变化主要发生在价带位于布里渊区的  $\Gamma$  点和 K 点附近及导带位于 K 点和 K 点与  $\Gamma$  点中间附近,这些变化主要和这些区域能态的改变有关。这些能态主要来自于 Mo 原子  $4d$  和 S 原子  $3p$  轨道的贡献。拉应力作用下,原子间的相对位置发生变化,由表 3.2 可知,Mo 和 S 以及 S-Mo-S 面内的 S 原子间的距离都增大,那么不同的原子轨道间的重叠将导致能态的改变。Li T. 等人<sup>[18]</sup>也报道了当层状  $\text{MoS}_2$  的层间距和层数发生变化时,其能带结构具有类似的变化趋势,但是在这种情况下,仅垂直于膜方向的 S 原子  $3p_z$  和 Mo 原子  $4d_{z^2}$  轨道重叠的变化导致导带底和价带顶的移动。我们的模型中施加拉应力时,Mo 原子和 S 原子的相对位置不仅在 S-Mo-S 面内而且在垂直面的方向上都有变化(如表 3.2 所示),为此能带的变化则要复杂得多,不仅  $\Gamma$  点价带顶和 K 点的导带底发生变化,位于 K 点附近的价带与  $\Gamma$  点和 K 点中间的导带也发生改变。特别地,拉应力引起  $\Gamma$  点附近价带顶能量的增大和 K 点附近导带底能量的减小,导带底和价带顶都向费米能级移动,最终它们穿过费米能级致使纳米膜显示出金属的特性<sup>[20]</sup>。图 3.5 的分波态密度也显示出价带顶主要由 Mo 原子  $d_{z^2}$  和 S 原子  $p_z$  轨道贡献,导带底主要由 Mo 原子  $d_{z^2}$  轨道的贡献,也有少量的  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的贡献。在拉应力作用下,导带底的  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道移向费米能级,  $d_{z^2}$  轨道间的带隙越来越小,最终穿过费米能级,半导体纳米膜变成金属。

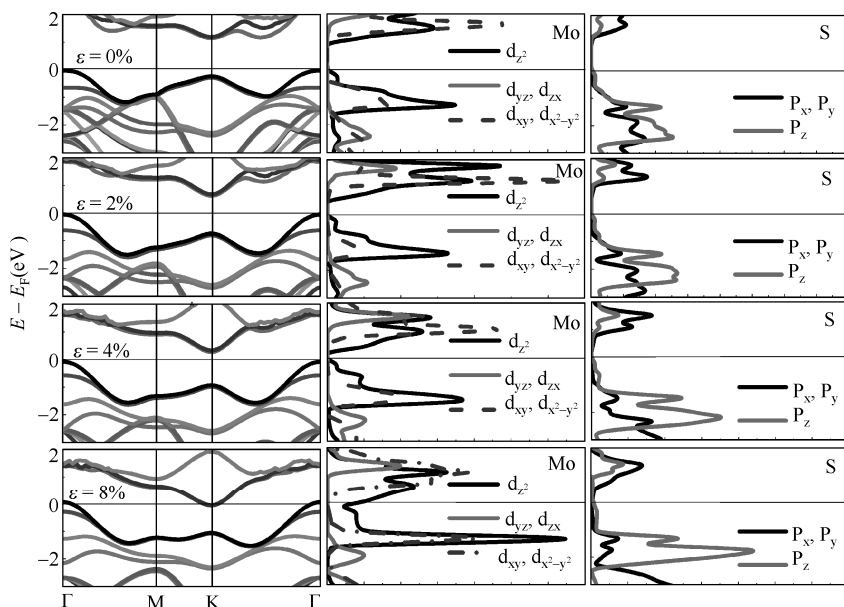


图 3.5 无应力和面内拉应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构和分波能态密度

图 3.6 描述了无应力和面内压应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构和分波能态密

度。不同于拉应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜能带结构的变化，在双轴压应力作用下，位于  $\Gamma$  点和  $K$  点中间的导带（与  $K$  点的能级值差别很小）超过  $K$  点的能级成为导带的最低位置，而  $\Gamma$  点的价带顶先下移而后上移，最终它们都穿过费米能级使半导体膜变成金属。表 3.3 和图 3.4 都显示，当压应变不太大时，纳米膜的能隙先增大而后单调较小，应变为 4% 时，双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜具有最大的能隙。从图 3.6 分波能态密度可以看出，当应变小于 4% 时，只有带隙边缘的能态受影响，这些能态主要来自于  $d_{z^2}$  和  $p_z$  轨道。当施加较大压应力（应变为 12%）时，面内原子轨道  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  以及  $p_x$  和  $p_y$  的重叠显得更为重要，因此内部能态的变化也就相当重要。当应变为 16% 时，内部能带的变化更大，以至于价带顶和导带底都穿过费米能级。以上讨论即是面内压应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  半导体纳米膜过渡成金属的物理机制，与拉应力作用下能隙的变化的机制稍有不同。

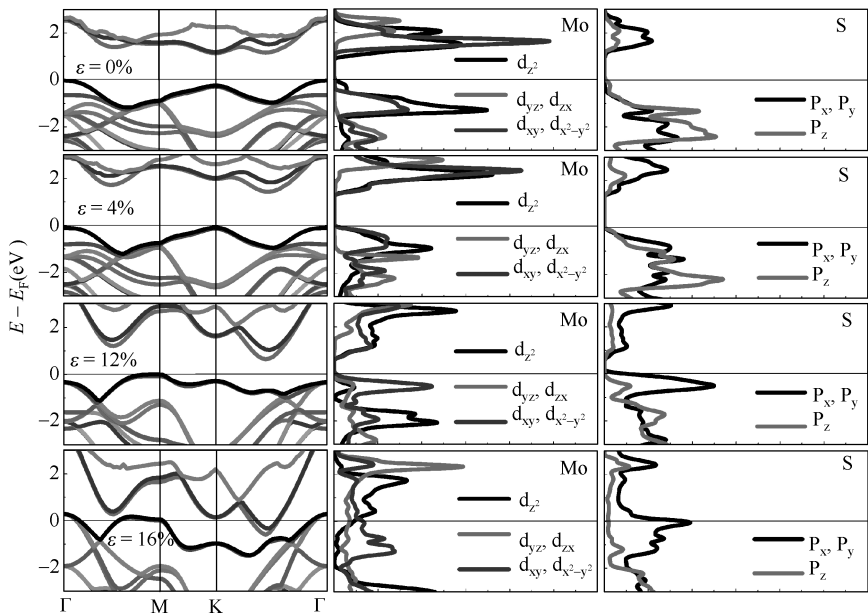


图 3.6 无应力和面内压应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构和分波能态密度

### 3.3 垂直压应力对多层 $\text{MX}_2$ 的影响

#### 3.3.1 计算方法和模型

计算采用的方法和上一节类似，仍采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法。研究对象为双层和多层（4 层和 6 层） $\text{MX}_2$ （ $M = \text{Mo}, \text{W}$ ； $X = \text{S}, \text{Se}$ ）原子薄膜。面外垂直薄膜方向的应力（以下称为法向应力）通过相邻层中金属原子间距的改变来实现，同时对面内晶格参数  $a$  进行优化以得到平衡状态下的  $a$ ，此后做结构弛豫以获得应力作用下的最优结构。平衡状态的  $a$  用下面的方法来确定：将  $a$  做一系列的改变，计算相应体系的能量，做能量随  $a$  的抛物线拟合。通过该方法找到的应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  的晶

格常数  $a$  被列在表 3.2 中。法向压应力作用下的应变  $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0$ ，其中  $d_0$  和  $d$  分别为平衡状态和应力作用下的层间距。

### 3.3.2 结果和讨论

近来, Desheng Kong 等人<sup>[21]</sup>为了最大程度地使边结构裸露, 在衬底的表面上竖直地生长  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$  薄膜。这种方法的成功使得在垂直于二维  $\text{MX}_2$  原子薄膜方向上施加机械应力(膜法向应力)变得可以实现。本节即从理论上利用第一性原理计算的方法来探讨二维  $\text{MX}_2$  原子薄膜法向压应力对薄膜电子结构的影响。

图 3.7 总结了各纳米膜的带隙随法向压应力的变化, 可以看出, 法向应力对  $\text{MX}_2$  纳米膜的电子结构有显著的影响。具体地说, 从图 3.7 中可以推得以下结论: (1) 随着应力的增大, 所有纳米膜的能隙都单调减小, 以至于最终都小于零为负值, 就意味着  $\text{MX}_2$  纳米膜显示出导体的性质。也就是说, 足够大的应力将彻底改变  $\text{MX}_2$  纳米膜的电子结构, 使其从半导体逐渐变成导体。(2) 各厚度纳米膜的带隙随应力有大致相似的变化趋势, 又由于在无应力状态下, 随着纳米膜的厚度从 2 层增至 4 层再增至 6 层, 薄膜的带隙依次减小, 所以半导体向导体转变的临界应变也随着膜厚的增大而减小。(3) 各双层纳米膜的能隙随应变的变化是线性的, 由于应变小于 4% 时能隙的变化是非线性的, 所以在做直线拟合时剔除了这些点(双层  $\text{WSe}_2$  只有无应力下的一个点)。 $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$  的斜率几乎相同, 分别为 -9.308 和 -9.307,  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的斜率也很相似, 分别为 -7.855 和 -7.976。由于双层  $\text{MX}_2$  纳米膜具有相同的晶体结构, 这两组斜率值差别也不大, 负值表示带隙随应力的增大而减小。另外,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoSe}_2$  斜率的绝对值大于  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  斜率的绝对值, 这意味着相较于硫族元素, 斜率的大小更依赖于金属原子的变化。换言之, 改变硫族原子对斜率数值的影响较小, 而改变金属原子的影响较大。3.2.2 节中提到费米能级附近的能级主要由金属原子贡献, 而下面的研究也证明法向应力作用下纳米膜带隙的变化主要与费米能级附近能级的变化有关, 因此改变金属原子对能隙闭合的影响更大。这一结论与 Priya Johari 和 Vivek B. Shenoy<sup>[8]</sup>对单层  $\text{MX}_2$  施加面内应力时得出的结论相矛盾, 他们报道出硫族原子对能隙变化的影响更为显著。下面的分析则表明导带底(CBM)逐渐移向费米能级是引起能隙闭合的主要原因。

为了研究法向压应力引起  $\text{MX}_2$  纳米膜从半导体转变成导体的物理机制, 我们对其能带结构做了更详细的分析。为了简单起见同时又不失一般性, 我们仍选取双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜作为例子进行详细分析。表 3.4 列出了应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的光学带隙和结构参数, 包括晶格常数  $a$  和层间距的 2 倍  $c$ 、Mo 和 S 原子间的键长、S-Mo-S 间键角  $\theta$ 。可以看出压应力对键长 Mo1-S2 和 Mo2-S3 有较大影响, 它们的变化量达到了 1%, 而键长 Mo1-S1 和 Mo2-S4 的变化要小得多, 而且由于层间相互作用的增强, 前者变大后者减小, 这里的原子标号如图 3.1 所示。随着压应力的增大, S-Mo-S 间键角增大, 这点与面内应力作用情况下相一致<sup>[20]</sup>。这些结构上的变化将会影响双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构特征, 下面将给出详细的讨论。

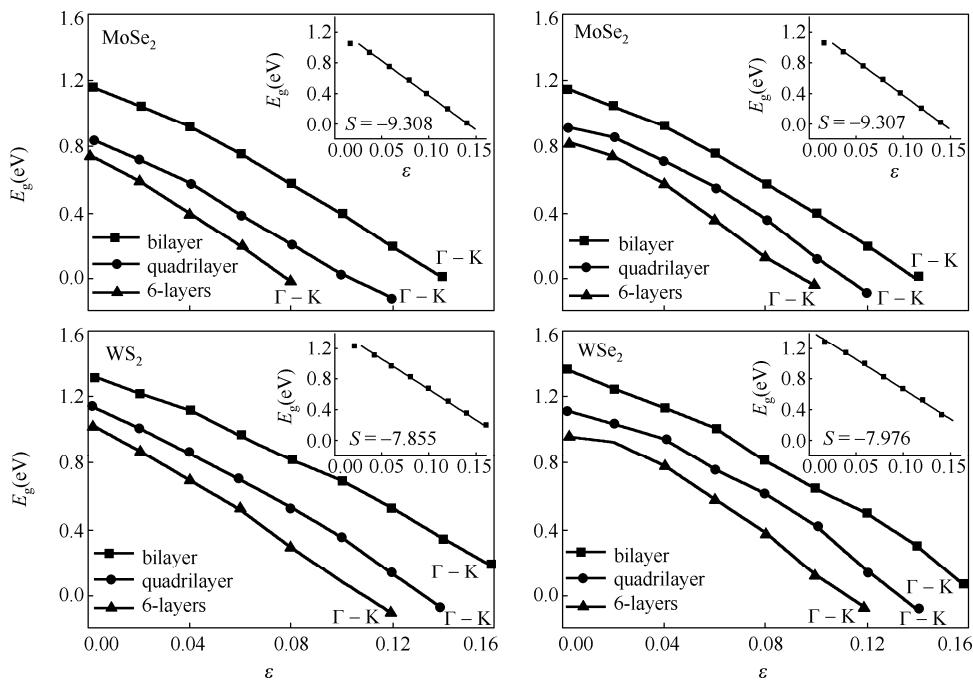


图 3.7 MX<sub>2</sub> 纳米膜的带隙随法向应力的变化曲线

表 3.4 法向压应力作用下双层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜的结构参数和能隙值

Strain(%)	a(Å)	c(Å)	d <sub>Mo1-S2</sub> , d <sub>Mo2-S3</sub> (Å)	d <sub>Mo1-S1</sub> , d <sub>Mo2-S4</sub> (Å)	θ (S-Mo-S)	E <sub>g</sub> (eV)
0.00	3.199	12.330	2.416	2.417	82.926	1.167
2.00	3.204	12.083	2.414	2.419	83.143	1.038
4.00	3.205	11.837	2.411	2.419	83.281	0.915
6.00	3.207	11.590	2.408	2.420	83.466	0.750
8.00	3.209	11.344	2.405	2.421	83.653	0.559
10.00	3.211	11.097	2.400	2.421	83.712	0.384
12.00	3.213	10.850	2.396	2.423	84.132	0.183
14.00	3.215	10.603	2.390	2.425	84.449	-0.013

为了更好地揭示电子结构特征随外部压力的变化，图 3.8 描述了应变为 0%、6%、10%和14%时双层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜的能带结构和各原子的分波能态密度。从能带图中可以看出，随着应力的增大，导带逐渐向下移至费米能级，价带顶也略有向上移动，最终导带底和价带顶重合，带隙闭合。3.2.2 节中也已经提到，费米能级附近的电子态主要为 Mo 原子的 4d 和 S 原子的 3p 轨道。价带顶位于布里渊区的  $\Gamma$  点，主要来自于 Mo 原子  $d_{z^2}$  和 S 原子  $p_z$  轨道的贡献，具有反键态的性质。位于布里渊区 K 点的导带底主要由 Mo 原子  $d_{z^2}$  轨道的贡献，也有少量的  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的贡献。随着外应力的增大及层间距的减小，层间相互作用增强，反键态的能量增大，那么位于  $\Gamma$  点的价带顶将上升，而由于费米能级设置在 0eV，价带顶向上移动少许即到达费米能级。同时不断增加的层间相互作用

用使能带变宽,以至于导带底逐渐向下移动,最终到达费米能级。总之,价带顶上升同时,导带底下移至费米能级,致使带隙闭合,纳米膜从半导体过渡为金属。

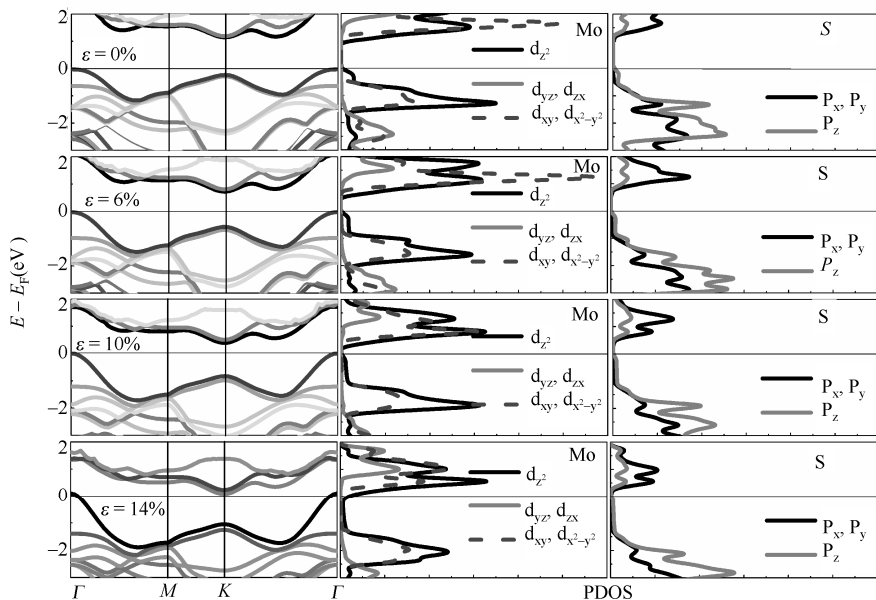


图 3.8 无应力和应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的能带结构和分波能态密度

在外应力作用下,  $\text{MX}_2$  纳米膜从半导体逐渐转变为金属时, 其电荷分布也随之发生变化, 图 3.9 给出了双层  $\text{MoS}_2$  电荷密度的变化。具体地, 图 3.9(a) 描述了不同外应力作用下双层  $\text{MoS}_2$  的电荷密度和平衡状态下其电荷密度之差  $[\rho(\varepsilon) - \rho(0)]$ , 其中  $\rho(\varepsilon)$  和  $\rho(0)$  分别为应力作用下和平衡状态的电荷密度, 等能面的数值为  $0.05\text{e}/\text{\AA}^3$ 。其中蓝色等能面表示该区域电荷密度减小, 因此  $\text{MoS}_2$  纳米膜外侧区域的电荷随压力的增大而减小; 相应地, 层间有电荷不断聚集, 由黄色等能面所表示。图 3.9(b) 描述了不同应力作用下  $\text{MoS}_2$  双层与两个单层组分的电荷密度的差分, 揭示了压力作用下电荷的再分布, 等能面的数值为  $5 \times 10^{-4}\text{e}/\text{\AA}^3$ 。我们看到外侧 S 原子的电荷分布几乎没有变化, Mo 原子周围有少量的电荷积累; 电荷的重新分布主要发生在内侧 S 原子周围及层中间区域。随着应力的增大, 电荷的再分布程度加强, 意味着内侧 S 原子间的作用增强。本质上来说, 外应力使电荷向层中间聚集的同时, 又使其在面内离域, 引起了纳米膜半导体向金属的转变。

为了检验  $\text{MX}_2$  纳米膜从半导体向金属的转变在实验上的可实现性, 应力所等效的压强以下式给出:

$$P = (E - E_0) / (d_0 - d) A$$

式中,  $A$  是单胞的横截面积,  $E$  和  $E_0$  分别为应力作用下与平衡状态下体系的总能,  $d$  和  $d_0$  分别为应力作用下与平衡状态下的层间距。表 3.5 给出了各  $\text{MX}_2$  纳米膜从半导体向金属转变所需要的临界压强  $P_{\text{th}}$ , 这些数值在实验上都是易于实现的, 因此通过法向压力调控  $\text{MX}_2$  纳米膜的能带结构以扩展纳米膜的实际应用具有重要的意义。从表中也可以看出, 薄膜厚度相同时, 当硫族元素相同时,  $\text{WX}_2$  相比于  $\text{MoX}_2$  需要更大的  $P_{\text{th}}$ , 这是因为

WX<sub>2</sub> 具有更大的带隙和更慢的带隙闭合速率。图 3.10 描述了 MX<sub>2</sub> 纳米膜在压应力作用下能隙变化的百分比，随着膜厚的增大，纳米膜的能隙减小得更快。

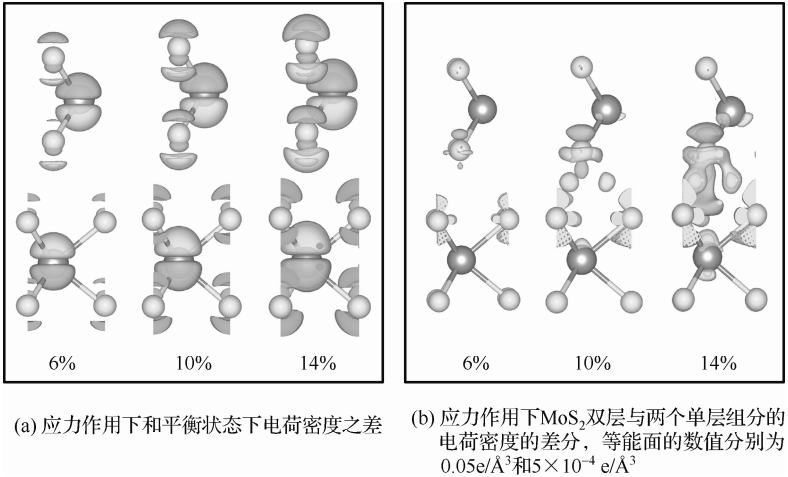


图 3.9 双层 MoS<sub>2</sub> 电荷密度的变化

表 3.5 MX<sub>2</sub> 纳米膜从半导体向金属的转变所需要的压强

材料	2MoS <sub>2</sub>	2WS <sub>2</sub>	2MoSe <sub>2</sub>	2WSe <sub>2</sub>
$P_{th}$ (GPa)	6.239	9.278	5.904	7.976
材料	4MoS <sub>2</sub>	4WS <sub>2</sub>	4MoSe <sub>2</sub>	4WSe <sub>2</sub>
$P_{th}$ (GPa)	2.794	3.360	2.824	3.764
材料	6MoS <sub>2</sub>	6WS <sub>2</sub>	6MoSe <sub>2</sub>	6WSe <sub>2</sub>
$P_{th}$ (GPa)	2.060	2.655	2.369	2.611

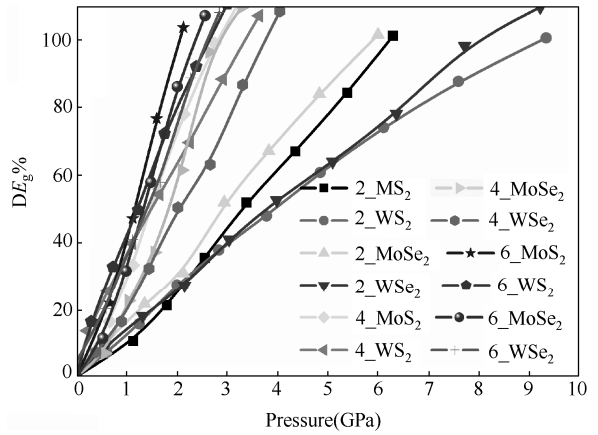


图 3.10 MX<sub>2</sub> 纳米膜在压应力作用下能隙变化的百分比

3.4 本章小结

本节主要研究了机械应力对二维 MX<sub>2</sub> (M=Mo、W；X=S、Se) 纳米材料电子结构



的影响,包括纳米膜面内双轴应力及面外法向压力。在这些应力的作用下,半导体  $\text{MX}_2$  纳米膜的能带结构都将发生重大变化,其能隙在一定范围内连续可调,而且应力足够大时,它们都将转变成为金属。虽然不同的应力对能隙调控的物理机制稍有不同,但是本质原因都是应力作用引起了纳米膜电荷的重新分布。这些结果对于扩展  $\text{MX}_2$  纳米膜在电子、光电子等纳米器件方面的应用具有非常重要的价值。

## 参 考 文 献

- [1] Ramasubramaniam A., Naveh D., Towe E., Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B* 2011, V84 (20).
- [2] Liu Q., Li L., Li Y., et al. Tuning Electronic Structure of Bilayer  $\text{MoS}_2$  by Vertical Electric Field: A First-Principles Investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, V116 (40), 21556-21562.
- [3] Choi S. M., Jhi S. H., Son Y. W., Controlling energy gap of bilayer graphene by strain[J]. *Nano Lett* 2010, V10 (9), 3486-3489.
- [4] Gui G., Li J., Zhong J., Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations[J]. *Physical Review B* 2008, V78 (7).
- [5] Farjam M., Rafii-Tabar H., Comment on “Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations” [J]. *Physical Review B* 2009, V80 (16).
- [6] Johari P., Shenoy V. B., Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains[J]. *ACS nano* 2012, V6 (6), 5449-5456.
- [7] Yun W. S., Han S. W., Hong S. C., et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H- $\text{MX}_2$  semiconductors ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [J]. *Physical Review B* 2012, V85 (3).
- [8] Kuc A., Zibouche N., Heine T., Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $\text{TS}_2$ [J]. *Physical Review B* 2011, V83 (24).
- [9] Kresse G., Hafner J., Ab initio molecular dynamics for metals[J]. *Physical Review B* 1993, V47(1), 558-561.
- [10] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1994, V50, 17953.
- [11] Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput. Mater. Sci.* 1996, V6, 15.
- [12] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1999, V59, 1758.
- [13] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters* 1996, V77, 3865.
- [14] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 1976, V13, 5188.
- [15] Böker Th., Severin R., Müller A., Band structure of  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ , and  $\alpha\text{-MoTe}_2$ : angle-resolved

- photoelectron spectroscopy and ab initio calculations[J]. *Physical Review B* 2001, V64(23), 235305.
- [16] Kam K., Parkinson B., Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1982, V86 (4), 463-467.
- [17] Schutte W., De Boer J., Jellinek F., Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide[J]. *Journal of Solid State Chemistry* 1987, V70 (2), 207-209.
- [18] Li T., Galli G., Electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, V111 (44), 16192-16196.
- [19] Splendiani A., Sun L., Zhang Y., et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Lett* 2010, V10 (4), 1271-1275.
- [20] Scalise E., Houssa M., Pourtois G., et al. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS<sub>2</sub>[J]. *Nano Research* 2011, V5 (1), 43-48.
- [21] Kong D., Wang H., Cha J. J., et al. Synthesis of MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> films with vertically aligned layers[J]. *Nano letters* 2013, V13 (3), 1341-1347.

# 第 4 章 过渡金属硫属化合物异质结的电子性质及调控

## 4.1 引言

异质结是两种不同的半导体相接触所形成的界面区域。按照两种材料的导电类型不同，异质结可分为同型异质结（P-P 结或 N-N 结）和异型异质结（P-N 结或 N-P 结）。近年来，在单纯的二维层状材料的基础上，将不同二维材料，以选定的顺序人为地堆砌在一起所形成范德华异质结，是一个新兴研究领域<sup>[1~10]</sup>。这主要是因为：通过将具有不同性质（电学及光学等）的二维材料堆到一起，可以实现对组合而成的“新”材料的性质进行人工调控；由于层间弱的范德华作用力，相邻的层间不再受晶格必须相匹配的限制；并且，由于没有成分过渡，所形成的异质结具有原子级陡峭的载流子（势场）梯度；由于以过渡金属双硫族化物为代表的非石墨烯二维层状材料通常可以形成二类能带关系，因此以它们为基础搭建的异质结具有非常强的载流子分离能力；此外，超薄的厚度及特殊的二维结构，使其具有强的栅极响应能力，以及与传统微电子加工工艺和柔性基底相兼容的特性。其中，由于构成异质结的两种半导体材料拥有不同的禁带宽度、电子亲和能、介电常数、吸收系数等物理参数，异质结将表现出许多不同于单一半导体材料的性质。在传统半导体领域，以半导体异质结为核心制作的电子器件，如光电探测器、发光二极管、太阳能电池、激光器等，往往拥有比单一半导体材料制作的同类器件更加优越的性能。在这样的研究背景下，二维过渡金属硫属化合物纳米材料的自组装异质结构也引起了人们极大的兴趣<sup>[11~20]</sup>。绪论中提到，K. Kośmider 和 J. Fernández-Rossier<sup>[21]</sup>报道 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 形成了 II 型异质结，并且为直接光学带隙的半导体。Liangzhi Kou 等人<sup>[22]</sup>的研究可以证明异质结构(MoX<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(MoY<sub>2</sub>)<sub>m</sub>（X、Y=S、Se、Te； $m+n=6$ ）表现为半导体特性，并且其带隙可在一个较大的范围内被界面处的晶格失配和自发极化进行调节。中国科学院半导体研究所李京波研究员和魏钟鸣研究员领导的团队，与美国再生能源国家实验室魏苏淮小组合作，发现基于 WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 的二维半导体异质结表现出独特的极性可调现象和自驱动光开关特性。他们采用转移的方法制备了由 P 型 WSe<sub>2</sub> 和 N 型 WS<sub>2</sub> 薄层结构组成的范德瓦尔斯异质结，并详细研究了它们的光学和电输运性能。在 WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> P-N 异质结晶体管中，观察到了明显的整流效应和双极性行为，整流比达到 100，电子和空穴的场效应开关比均高达 1000。由于异质结系统中表面和界面处的电荷陷阱，它还表现出了具有较大记忆窗口（栅压在正向扫描和反向扫描所产生的最大电压偏移）的迟滞现象。有意思的是，这种异质结能够在外加偏压的调制下而发生极性行为的转化，从 N 型

或 P 型到双极型或反-双极型。这是因为异质结中的结效应、P 沟道  $\text{WSe}_2$  和 N 沟道  $\text{WS}_2$  依次交替地控制着整个系统的电输运性质。同时由于内建势和 II 型带阶的存在，该异质结还展现出良好的光伏特性和大幅度提高的自驱动光开关特性。在零偏压下，光电流依然能够在入射光源的开关下而重复地产生，响应时间小于 20ms，光开关比可达 400，展现出高效的电子空穴分离和高质量的自驱动光开关性能。这些新奇的物理现象和器件功能表明  $\text{WSe}_2/\text{WS}_2$  等二维异质结在未来的纳米电子器件和光电子器件，包括场效应管、探测器、光开关、关电池和存储器等领域中具有广阔的应用价值<sup>[23]</sup>。本章后半部分将研究异质结  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ ) 的电子结构及应力对其电子结构的调控作用。

## 4.2 计算模型和方法

### 4.2.1 计算模型

本节的研究对象为  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ ) 异质结，图 4.1 给出了它们的结构示意图，这里为一层  $\text{MoS}_2$  置放于一层  $\text{MX}_2$  上构成的异质结，图 4.1(a) 和图 4.1(b) 分别为其侧视和俯视图。 $a$  为面内晶格参数， $c/2$  是相邻两层金属原子间的距离。图中所示为  $\text{MoS}_2$  中 S 原子正好位于  $\text{MX}_2$  层中金属原子 M 正上方的结构，由于  $\text{MX}_2$  和  $\text{MoS}_2$  两层具有在水平方向上相对滑移的周期性， $\text{MX}_2$  中的金属原子 M 能够出现在图 4.1(b) 中虚线围成的平行四边形区域中的任何位置。本章的计算采用  $xy$  方向上为  $1\times 1$  的晶胞。

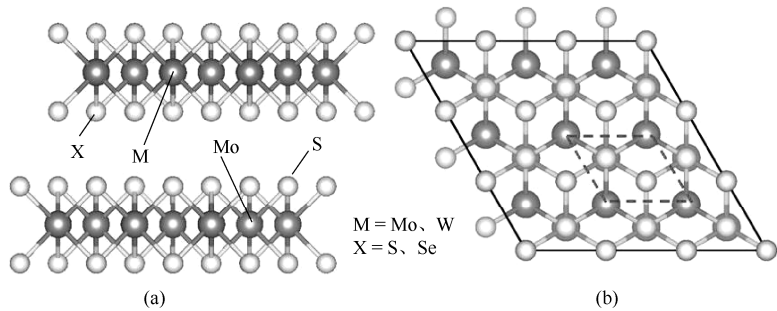


图 4.1 异质结  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ ) 的结构

### 4.2.2 计算方法

本节的计算采用类似于上一章的方法，所涉及的所有几何结构的优化和电子结构特性的计算均采用 VASP 软件包<sup>[24-26]</sup>，采用投影扩充波（PAW）赝势描述电子和离子间的相互作用<sup>[27]</sup>，电子间的交换关联作用用 PBE 势中的 GGA 交换关联势来处理<sup>[28]</sup>。S 的 3s3p、Se 的 4s4p、Mo 的 4d5s、W 的 5p5d6s 电子被作为价电子。布里渊区 K 点的取样采用 Monkhorst-Pack（MP）方法<sup>[29]</sup>。DFT-D2 方法考虑范德华力的作用<sup>[30]</sup>。对于所有计算，

平面波截断能均取  $400\text{eV}$ 。结构弛豫采用共轭梯度运算方法，离子运动收敛精度为  $0.01\text{eV}/\text{\AA}$ ，MP 方法 K 点取样为  $11\times 11\times 1$ 。电子受力计算自洽收敛精度为  $10^{-5}\text{eV}$ 。态密度计算采用 tetrahedral 方法，K 点网格取样采用较为密集的  $31\times 31\times 1$ ，以确保得到精确的电荷密度和态密度。为避免周期性结构的影响， $z$  轴方向上  $30\text{\AA}$  的真空层被采用。研究力学应力对  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结的影响时，面内双轴应力通过晶格参数  $a$  的改变来实现，面外法向应力通过金属原子间距的改变来实现。

## 4.3 平衡状态下异质结的电子结构

### 4.3.1 最优几何结构

首先确定  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  的最优几何结构，即  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MX}_2$  间的相对位置及晶格参数。计算方法如下：固定  $\text{MoS}_2$  层不动，让  $\text{MX}_2$  单层在平行于  $\text{MoS}_2$  层和垂直于  $\text{MoS}_2$  层的方向上滑移，每移动一步，计算体系的总能，能量最低的状态即对应于系统的最优结构。这里需要指出的是，由于平移周期性的条件，在平行于  $\text{MoS}_2$  的方向上，只需要考虑 M 原子在图 4.1(c) 中所示的平行四边形包围的区域内移动即可。图 4.2(a) 则给出了  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的计算结果，即当  $\text{WS}_2$  在  $\text{MoS}_2$  的表面上平行滑移时每滑移一步  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  体系的总能。可以看出，在两层膜相对滑移的过程中，出现三个特殊的相对位置，分别对应于图中的 A、B 和 C 三点，它们分别代表 X 原子正好位于 Mo 原子的正上方、M 原子正好位于 Mo 原子的正上方及 M 原子正好位于 S 原子正上方的结构形态。针对  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  体系，A、B 和 C 三点则分别表示  $\text{WS}_2$  中 S 原子正好位于  $\text{MoS}_2$  中 Mo 原子的正上方、W 原子正好位于 Mo 原子的正上方及 W 原子正好位于 S 原子正上方的结构，分别如图 4.2(a)(b)(c) 所示。图 4.2(a) 中，从蓝色到红色，表示体系的总能从低到高。由此可见，B 具有最高的能量状态则最不稳定，C 态具有最低的能量，从而具有最稳定的结构，A 是一个亚稳态。那么  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  最稳定的构形则是图 4.2(d) 所示的  $\text{WS}_2$  中 W 原子位于  $\text{MoS}_2$  中 S 原子正上方的相对结构。另外两种体系  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  也用类似的方法获得最稳定的结构，它们相对位置均是 M ( $\text{MoSe}_2$  中 Mo 和  $\text{WSe}_2$  中 W) 位于  $\text{MoS}_2$  中 S 原子正上方的构形。以下所有讨论都基于这些最稳定结构，首先结构弛豫给出了最优结构的参数，如表 4.1 所示。

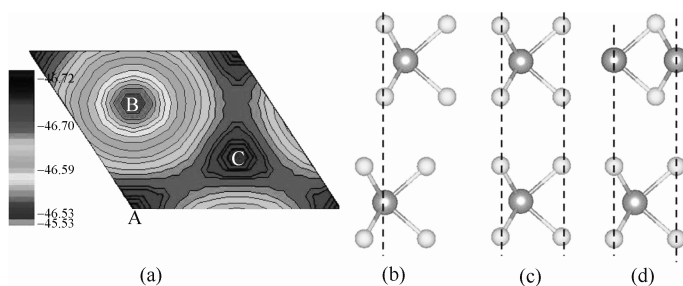


图 4.2  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结最优结构的确定及  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  体系的三种不同构形

表 4.1 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 的最优结构参数及带隙值

	MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub>
$a$ (Å)	3.178	3.266	3.256
$c$ (Å)	12.458	12.662	12.670
$E_g$ (eV)	1.097	0.698	0.601

4.3.2 电子结构

图 4.3 描述了 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 异质结的能带结构及各组分的能态密度。可以看出三种异质结均表现出半导体特性，MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 的光学能隙分别为 1.097eV、0.698eV 和 0.601eV；不同的是，MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 表现为间接带隙，导带底和价带顶分别位于布里渊区的 K 点和  $\Gamma$  点，而 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 则是直接带隙，导带底和价带顶都位于 K 点，MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 的能带结构与上一章中所描述的双层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜的能带结构极为相似，与 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 的带结构差别较大，而后两者又非常接近，虽然 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 为间接光学带隙，但价带位于 K 点和  $\Gamma$  点的能级差别并不大。由此我们推断在构成异质结时，MoS<sub>2</sub> 中的 S 原子和 MSe<sub>2</sub> 中的 Se 原子间应该会存在较多的电荷转移，两层纳米膜之间的相互作用比 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 中则要强，下面我们将给出验证。图 4.3 的能态密度则显示 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 异质结的导带底位于 MoS<sub>2</sub> 中，价带顶则位于 MX<sub>2</sub> 中，所以 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 为 II 型异质结。

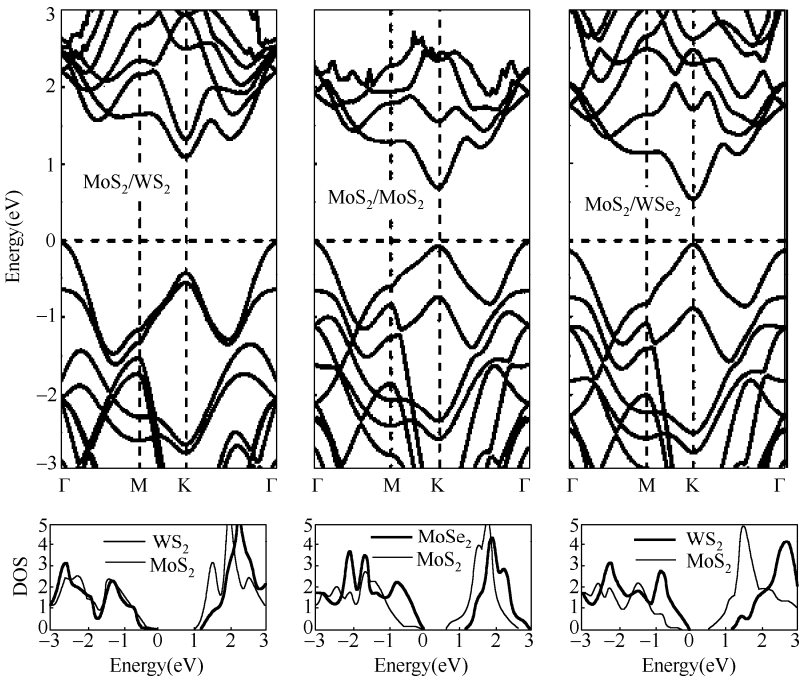


图 4.3 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 异质结的能带结构及各组分的能态密度

为了分析异质结中两组分中硫族原子间电荷转移的情况，图 4.4 描述了对电荷密度差分计算的结果，其中图 4.4(a)(b)(c)分别对应 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 体

系。电荷密度的差分由下式来描述：

$$\Delta\rho = \rho_{\text{MoS}_2/\text{MX}_2} - \rho_{\text{MoS}_2} - \rho_{\text{MX}_2}$$

式中， $\rho_{\text{MoS}_2/\text{MX}_2}$ 、 $\rho_{\text{MoS}_2}$  和  $\rho_{\text{MX}_2}$  分别表示  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结、异质结中  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MX}_2$  组分的电荷密度。图 4.4 中蓝色和玫红色区域分别对应正负电荷差分密度，等值面的数值为  $5 \times 10^{-4} \text{e}/\text{\AA}^3$ 。从图中可以看出在构成异质结的过程中，两组分相邻的硫族原子间存在电荷转移的情况， $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  体系中 S 原子和 Se 原子间电荷转移情况非常相似，并且比  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  中层间 S 原子间的电荷转移要强许多，验证了上面我们关于  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  中两层纳米膜之间的相互作用比  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  中强的猜想。

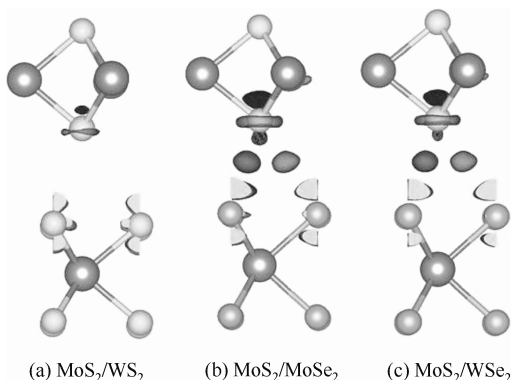


图 4.4 三种异质结电荷密度的差分

$\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  体系表现为半导体特性的结果将过渡金属硫属化合物纳米膜在纳米电子器件方面的应用进行了更大范围的扩充，特别是  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  表现为直接带隙，这在实际应用方面具有非凡的价值，下面进一步探讨它们的能带结构能否通过力学手段得到有效的调控。

## 4.4 面内双轴应力对异质结电子结构的调控

首先研究面内双轴应力对异质结电子结构的影响。应力通过晶格参数  $a$  ( $b$  和  $a$  相同) 的改变来实现，然后沿  $z$  轴做结构弛豫得到应力作用下的几何结构，进而对其电子结构进行计算。应变  $\varepsilon = (a_0 - a)/a_0$ ，其中  $a_0$  和  $a$  分别为平衡状态与应力作用下的晶格参数。

图 4.5 描述了  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结的带隙随面内双轴应力的变化关系，其中图 4.5(a) 和(b)分别对应张应力和压应力。图 4.5(a)表明在张应力作用下， $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结的带隙都随应变的增大单调减小，最终为负，异质结显示出金属的特性。图 4.5(b)则表明在压应力作用下，三种异质结的带隙均先增大而后单调较小至负值，最终异质结也都变成金属。我们看到，尽管无压力状态下  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  具有稍大些的带隙值，在张应力和压应力作用下， $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  的带隙都比  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  先减小成负值。这里需要强调指出的是，

类似于单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜在一定应变范围内( $-1.3\%\sim0.3\%$ )保持直接带隙<sup>[31]</sup>,  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  异质结的直接带隙也在一个应变范围内保持不变, 该应变范围为 $-3.5\%\sim0\%$ , 负号表示压应变, 这一应变范围与前者相比要大得多, 这在实际应用中非常有意义; 而且  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  在应变为 $-3\%\sim-1\%$ 的范围内也表现出了直接的带隙。如图 4.5(b)所示, 只在压应力作用下, 异质结才出现了直接的光学带隙, 而张应力的作用始终都没有使三种异质结表现出直接能隙, 当然  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  在压应力作用下也没有直接带隙的情况产生。

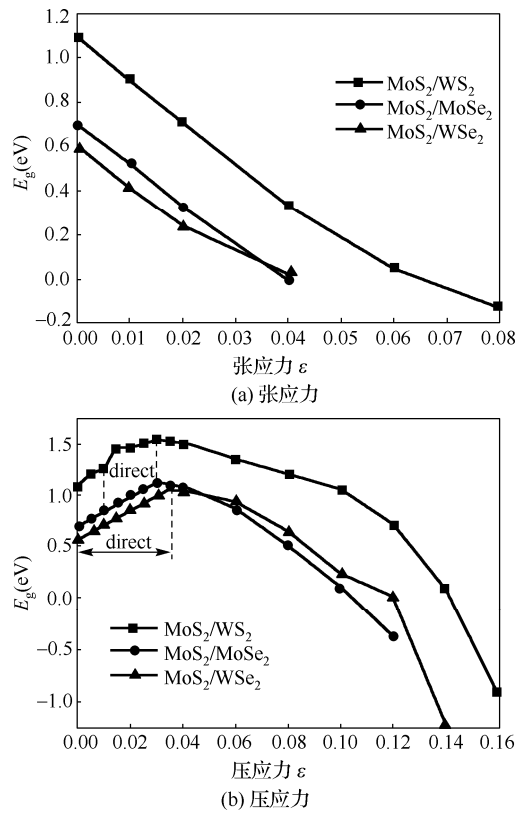


图 4.5  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  的带隙随面内双轴张应力和压应力的变化曲线

图 4.5 同时也表明了三种异质结构的能隙在面内双轴应力作用下具有相似的变化趋势, 而且我们的计算结果也显示能带结构的变化具有相同的物理机制, 为此下面仅以  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  为例对能带结构的变化进行详细分析。

图 4.6 描述了双轴应力作用下  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的能带结构, 其中图 4.6(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)对应的应变分别为  $0\%$ 、 $+4\%$ 、 $+8\%$ 、 $-6\%$ 、 $-12\%$ 和 $-16\%$ , 这里正号表示拉应力应变, 负号表示压应力应变。可以看出,  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结与双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜在面内双轴应力作用下具有相似的能带结构的变化: 拉应力引起导带底和价带顶逐步移向费米能级, 使能隙闭合, 而压应力则引起内部能态的较大变化, 最终使能隙闭合。我们也认为二者能带变化的物理机制也基本相同, 这也可以从图 4.7 所示的分波能态密度中得到验证。



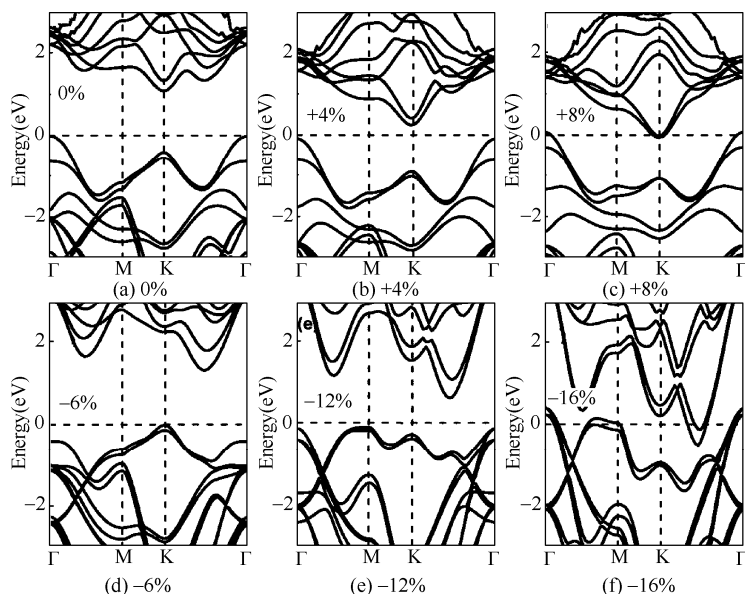
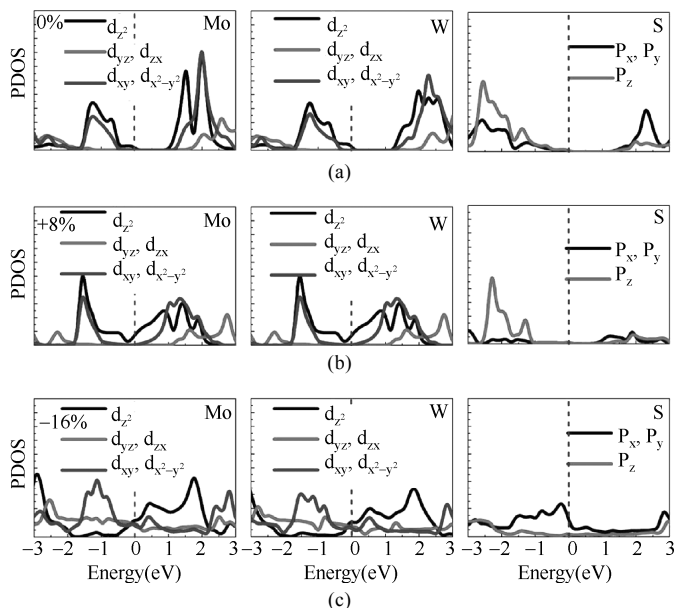
图 4.6 应力作用下  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的能带结构

图 4.7 描述了无应变和应变为+8%和-16%情况下异质结  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  各原子的分波能态密度, 由于 W 原子与 Mo 原子的分波能态密度极为相似, 这里仅给出 Mo 和 S 原子的能态密度图像。价带顶和导带底主要由金属原子 d 轨道贡献, 在拉应力作用下, d 轨道决定的带隙逐渐减小, 最终 d 轨道穿过费米能级使异质结转变为金属。在压力作用下, 面内原子轨道  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  及  $p_x$  和  $p_y$  的重叠变得更为重要, 致使内部能态发生较大变化, 最终使异质结变成金属。

图 4.7 无应变和应变为+8%和-16%情况下  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  中  $\text{MoS}_2$  的分波能态密度

### 4.5 法向压应力对异质结电子结构的调控

本节研究垂直于  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结表面的压力（以下称为法向压应力）对其电子结构特性的影响作用。法向应力通过相邻层中金属原子间距的改变来实现，同时对面内晶格参数  $a$  进行优化以得到平衡状态下的  $a$ ，此后做结构弛豫以获得应力作用下的最优结构。平衡状态的  $a$  的确定方法与第 3 章中相同法向压应力作用下的应变  $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0$ ，其中  $d_0$  和  $d$  分别为平衡状态和应力作用下的层间距。

图 4.8 描述了各异质结的能隙随法向压应变的变化关系。可以看出，在法向压应力作用下，三种异质结的能隙都单调减小，最终均为负值， $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  显出金属的特性。而且三种体系能隙的变化快慢非常相似，所以  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  需要更大的使能隙闭合的临界应力，而  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  能隙闭合的应变几乎相同。这里还需要指出的是，不像上述面内存在合适的应力可以调控  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  出现直接的光学带隙，法向压力始终不能调控三种异质结为直接带隙，甚至稍加的压力也会导致  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  失去原有的直接带隙，下面将给出详细的分析。

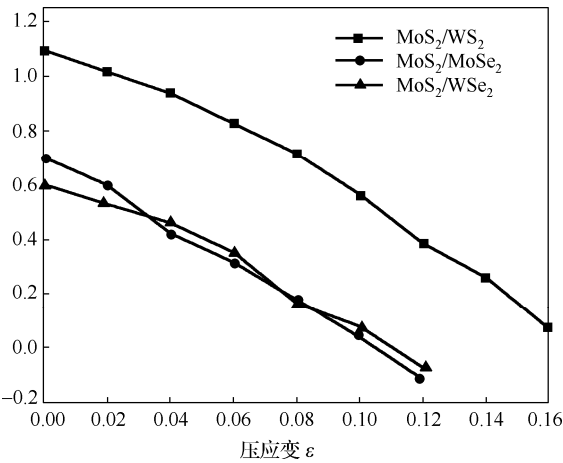


图 4.8  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结的带隙随法向压应变的变化曲线

类似上述研究方法，我们仍以  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  为例对能带结构的变化进行详细分析。图 4.9 给出了无应变和压应变为 6%、18%时  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的能带结构与相应状态下的 Mo 原子的能态密度。在法向压力的作用下，异质结  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  与双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜能带结构的变化也极为相似：位于 K 点的导带底明显移向费米能级，位于费米能级附近  $\Gamma$  点的价带顶也到达了费米能级，最终致使能隙闭合。我们也看到在压力作用下，价带在 K 点的能量降低而在  $\Gamma$  点的能量升高，所以  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  处于 K 点的直接带隙值将大于 K 点与  $\Gamma$  点间的能隙值，从而  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  表现出间接的能隙。因为我们计算的结果表明 W 与 Mo 在应力作用下的电子能态密度非常相似，并且费米能级附近的能态主要由金属原子的电子轨道决定，所以这里我们仅给出 Mo 原子的能态密度结果来说明问题。我们看到在应

力作用下，导带逐渐变宽（这是由不断增强的层间相互作用引起的）致使带隙逐渐减小，当应变为 18% 时，d 轨道穿过费米能级，带隙消失。

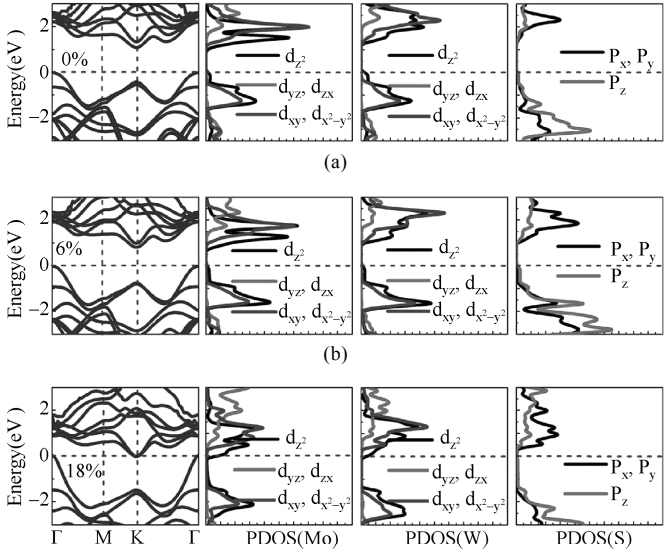


图 4.9 无应变和压应变为 6%、18% 时  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的能带结构与相应状态下的 Mo 原子和 S 原子的能态密度

图 4.10 描述了法向应力作用下  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的电荷差分密度，其中，图 4.10(a)、(b)、(c) 分别对应  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  无应变和应变为 6%、18% 的情况，电荷差分密度的计算方法为与 4.3.2 节相同，等能面的数值为  $5 \times 10^{-4} \text{e}/\text{\AA}^3$ 。电荷差分密度揭示了法向压力作用下电荷的重新分布。我们看到在压应力的作用下，外侧 S 原子的电荷分布几乎没有发生变化。随着应力的增大，电荷的重新分布主要发生在内侧 S 原子周围及层中间区域，当应力比较大时，金属原子 Mo 和 W 周围有少量的电荷积累。电荷的再分布程度随着应力的增大加强，也意味着内侧 S 原子间的作用增强。本质上来说，外应力使电荷向层中间聚集，同时又使其在面内离域，引起了异质结半导体向金属的转变。

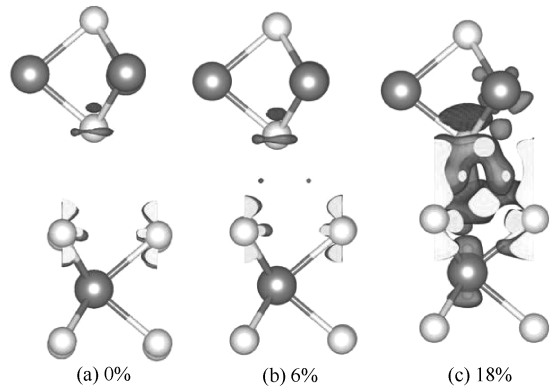


图 4.10 法向应力作用下  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的电荷差分密度

## 4.6 本章小结

本章主要研究了  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ ) 的电子结构特性及应力对这三种异质结能带结构的调控作用, 包括异质结面内的双轴应力及面外法向压力。计算结果表明这三种异质结都属于半导体, 特别是  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  还表现出了直接的光学带隙。在力学应力的作用下,  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  的能带结构都将发生显著变化, 其能隙在一定范围内连续可调, 而且  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  在一定面内压应力的范围内, 都出现了直接的光学带隙。应力足够大时, 它们都将转变成金属。应力对  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结能带调控的物理机制与第 3 章中对  $\text{MX}_2$  纳米膜能带调控的机制相似。这些结果为将  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  异质结应用于传感器等纳米电子器件提供了必要的理论基础。

## 参考文献

- [1] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 2013, 499, 419-425.
- [2] H. Wei, Y. L. Zheni, J. L. Yang, Structural, electronic, and optical properties of hybrid silicone and graphene nanocomposite, *The Journal of Chemical Physics* 139, 154704 (2013).
- [3] Y. Li, J. K. Qin, C.Y. Xu, J. Cao, Z.Y. Sun, L. P. Ma, P. A. Hu, W. C. Ren, L. Zhen, Electric field tunable interlayer relaxation process and interlayer coupling in  $\text{WSe}_2/\text{graphene}$  heterostructures, *Advance Functional Materials* 2016, 26, 4319-4328.
- [4] W. Yang, G. Chen, Z. Shi, C. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, D. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Yao, Y. Zhang, G. Zhang, Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride, *Nature Materials* 2013, 12, 792-797.
- [5] M. Massicotte, P. Schmidt, F. Vialla, K. G. Schädler, A. Reserbat-Plantey, K. Watanabe, T. Taniguchi, K.J. Tielrooij, F.H.L. Koppens, Picosecond photodetection in van der Waals heterostructures, *Physics* 2015.
- [6] M. Massicotte, P. Schmidt, F. Vialla, K. Watanabe, T. Taniguchi, K.J. Tielrooij, F. H. L. Koppens, Photo-thermionic effect in vertical graphene heterostructures, *Nature Communications*, 2016, 7, 12174.
- [7] L. Wang, Y. Gao, B. Wen, Z. Han, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Koshino, J. Hone, C. R. Dean, Evidence for a fractional fractal quantum Hall effect in graphene superlattices, *Science* 2015, 350, 1231.
- [8] E. Wang, X. Lu, S. Ding, W. Yao, M. Yan, G. Wan, K. Deng, S. Wang, G. Chen, L. Ma, J. Jung, A. V. Fedorov, Y. Zhang, G. Zhang, S. Zhou, Gaps induced by inversion symmetry breaking and second-generation Dirac cones in graphene/hexagonal boron nitride, *Nature Physics* 2016.
- [9] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Leist, A. K. Geim, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko, Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures, *Science* 2011, 335, 947-950.

- [10] C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone, P. Kim, Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré' superlattices, *Nature* 2013, 497, 598-602.
- [11] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace, K. Cho, Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors, *Applied Physica Letters* 2013, 103, 053513.
- [12] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors, *Applied Physica Letters* 2013, 102, 012111.
- [13] Z.Y. Zhang, M. S. Si, S. L. Peng, F. Zhang, Y. H. Wang, D.S. Xue, Bandgap engineering in van der Waals heterostructures of blue phosphorene and  $\text{MoS}_2$ : A first principles calculation, *Journal of Solid State Chemistry* 2015, 231, 64-69.
- [14] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, R. Sinclair, J. Wu, Tuning Interlayer Coupling in Large-Area Heterostructures with CVD Grown  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$  Monolayers, *Nano Letters* 2014, 14, 3185-3190.
- [15] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, Probing Interlayer Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures by Optical Spectroscopy:  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  and  $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ , *Nano Letters* 2015, 15, 5033-5038.
- [16] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, A. Javey, Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides, *Proceedings of the National Academy of Science* 2014, 111, 6198-202.
- [17] B. Amin, N. Singh, U. Schwingenschlögl, Heterostructures of transition metal dichalcogenides, *Physical Review B* 2015, 92, 075439.
- [18] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, J. Yan, D.G. Mandrus, W. Yao, X. Xu, Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer  $\text{MoSe}_2$ - $\text{WSe}_2$  heterostructures, *Nature Communications* 2014, 6, 6242.
- [19] Gi W. Shim, K. Yoo, S.-B. Seo, J. Shin, D. Y. Jung, Il-S. Kang, C. W. Ahn, B. J. Cho, S.-Y. Choi, Large-area single-layer  $\text{MoSe}_2$  and its van der Waals heterostructures, *ACS Nano* 2014, 8, 6655-6662.
- [20] J. H. Yu, H. R. Lee, S. S. Hong, D. Kong, H.-W. Lee, H. Wang, F. Xiong, S. Wang, Y. Cui, Vertical Heterostructure of Two-Dimensional  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WSe}_2$  with Vertically Aligned Layers, *Nano Letters* 2015, 15, 1031.
- [21] K. Kośmider, J. Fernández-Rossier, Electronic properties of the  $\text{MoS}_2$ - $\text{WS}_2$  heterojunction, *Physical Review B* 2013, 87, 075451.
- [22] L. Kou, T. Frauenheim, C. Chen, Nanoscale Multilayer Transition-Metal Dichalcogenide Heterostructures: Band Gap Modulation by Interfacial Strain and Spontaneous Polarization, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, 4, 1730-1736.

- [23] N. Huo, J. Yang, L. Huang, Z. Wei, S. Li, S. Wei, J. Li, Tunable polarity behavior and self-driven photoswitching in p-WSe<sub>2</sub>/n-WS<sub>2</sub> Heterojunctions, *Small* 2015, 11, 5430-5438.
- [24] Kresse G., Hfner J., Ab initio molecular dynamics for metals, *Physical Review B* 1993, 47, 558-561.
- [25] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method, *Physical Review B* 1994, 50, 17953.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* 1996, 6, 15.
- [27] G. Kresse, D. Joubert., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B* 1999, 59, 1758.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 1996, 77, 3865.
- [29] H. J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 1976, 13, 5188.
- [30] Th. Böker, R. Severin, A. Müller, Band structure of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>: angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations, *Physical Review B* 2001, 64, 235305.
- [31] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, In G. Kim, J. D. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te), *Physical Review B* 2012, 85.

# 第 5 章 过渡金属硫属化合物纳米膜

## 超晶格量子阱特性研究

本章利用第一性原理计算的方法研究过渡金属硫属化合物纳米膜超晶格的稳定性、量子阱的形成及其电子结构特征。所涉及的三种超晶格结构为  $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ ，即  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ )。以  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  为例研究应力对量子阱的影响。本章还对  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  的电子结构及应力的影响进行简单的研究。

### 5.1 引言

超晶格（superlattice）材料是两种不同组员以几纳米到几十纳米的薄层交替生长并保持严格周期性的多层膜，即为特定形式的层状精细复合材料，如图 5.1(a)所示，A 和 B 分别代表一种薄层材料。原则上可以组成超晶格的材料需要满足两个基本条件：（1）两种材料具有不同的能隙宽度；（2）两种材料具有相近的晶格常数。

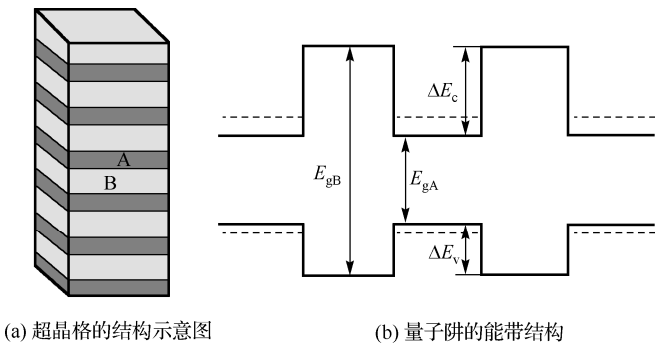


图 5.1 超晶格的结构示意图和量子阱的能带结构

量子阱（QW）也是一种周期性的超晶格结构，它是指由两种不同的半导体材料相间排列形成的、具有明显量子限域效应的电子或空穴的势阱。图 5.1(b)描述了一种量子阱的能带结构示意图，材料 A 的禁带完全落在材料 B 的禁带中，导带底和价带顶的势阱分别约束了电子和空穴， $\Delta E_c$  和  $\Delta E_v$  为势阱深度。超晶格和量子阱是光电材料的最新发展，具有一些普通半导体中没有发现的有用性质，活跃在各种生产和生活领域<sup>[1]</sup>。目前，量子阱器件已经广泛应用于激光器研制、光通信、红外探测仪器、量子阱结构 LED、光电接收器等方面。随着科技的进步，半导体超晶格和量子阱材料必然在更多领域发挥其独特的作用。制备量子阱超晶格时，通常是将一种材料夹在两种材料（通常是宽禁带材

料)之间而形成的,比如砷化镓夹在两层砷化铝之间,制备技术要求纳米尺度。分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)、脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)或者金属有机化学气相沉积(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)是通常用来制备量子阱超晶格的方法。这些化学方法系统复杂,薄膜生长速度和生长面积也受到一定的限制,而且相对比较昂贵。

近年来,二维纳米薄膜的新进展为探索低成本制备超晶格结构提供了一种新思路。两种或者三种不同的纳米薄膜交替叠放,形成周期性结构,即有可能形成超晶格。这种方法制备的超晶格相较于传统技术则便宜得多。近年来,由两种氧化物纳米薄膜焊接而成的自组装超晶格已经在实验上获得,其铁磁性特征也得到了研究<sup>[2]</sup>。这些将鼓励我们去寻找利用其他的纳米薄膜材料组建超晶格结构,并探讨其是否出现量子阱行为。

研究最为广泛的二维原子薄膜结构当属石墨烯<sup>[3~5]</sup>,但是由于平衡状态的石墨烯没有光学带隙的局限,并不适合用来构建量子阱超晶格结构。而具有一定带隙的  $\text{MoS}_2$  原子薄膜弥补了石墨烯的这一固有缺陷。而且,  $\text{MoS}_2$  纳米膜有许多优于石墨烯的性能。一方面,它们的固有带隙使其在一定的应用范围内成为更具有前途的半导体材料,如应用于晶体管<sup>[6]</sup>。另一方面,相较于  $\text{sp}^2$  杂化的石墨烯,具有强关联性 d 电子的  $\text{MoS}_2$  原子薄膜表现出了一些新颖的特性。例如,单层膜表现为直接带隙,引起其光致发光量子产额相较于块体材料增强了  $10^4$  倍<sup>[7]</sup>。这些结果表明作为光电子材料,  $\text{MoS}_2$  超薄膜具有很大的潜在应用价值。而且,由于金属元素或者硫族元素的不同,过渡金属硫族化合物是一个包含很多物质的较大的体系,它们中的某些薄膜能够满足形成超晶格结构的两个基本条件,下面给出详述。

首先,  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  和  $\text{WTe}_2$  (为表述简单,下面也将它们表示为  $\text{MX}_2$  的形式)单层原子膜具有不同的能隙宽度,如表 5.1 所示。A. Kuc 等人<sup>[8]</sup>给出的  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  单层膜的能隙分别是 1.9eV 和 2.1eV; P. Johari 和 V. B. Shenoy<sup>[9]</sup> 给出了  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  和  $\text{WTe}_2$  单层原子膜的能隙宽度分别为 1.68eV、1.44eV、1.08eV、1.81eV、1.54eV 和 1.06eV。Won Seok Yun 等人<sup>[10]</sup>计算得到的  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  单层膜的带隙宽度分别是 1.72eV、1.39eV、1.11eV、1.95eV 和 1.68eV。虽然不同的报道结果显示同一种  $\text{MX}_2$  单层原子膜的能隙值稍有不同,但是这些结果一致表明了不同的  $\text{MX}_2$  单层膜的能隙宽度是存在差别的。那么,不同的  $\text{MX}_2$  纳米膜满足构成异质超晶格材料的条件也不一样。另外,这几种过渡金属硫属化合物的晶格常数虽然不是严格相同,但是也是非常相近的。 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的实验晶格常数<sup>[11, 12]</sup>分别是 3.160Å、3.299Å、3.522Å、3.153Å 和 3.286Å,  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  之间的晶格适配率均小于 5%。而在晶格常数的适配度小于 7% 的范围内,还可以形成应变超晶格。为此,  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  满足组成异质超晶格的条件,原则上可以构成异质超晶格。而且,第一性原理计算的方法已经广泛应用于超晶格体系,所以我们认为利用第一性原理计算的方法来研究  $\text{MX}_2$  原子膜超晶格也是切实可行的。



表 5.1 几种单层  $\text{MX}_2$  原子膜的能隙和实验晶格常数

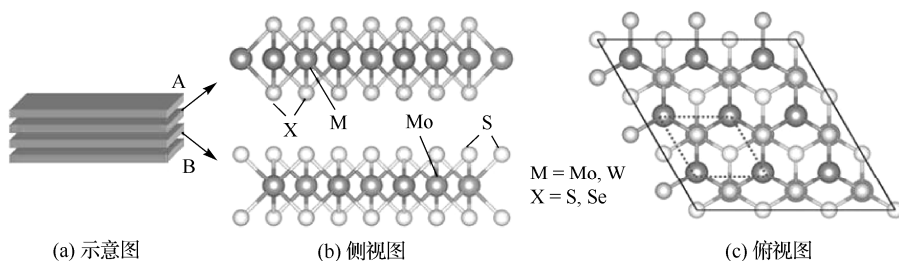
单层	$\text{MoS}_2$	$\text{MoSe}_2$	$\text{MoTe}_2$	$\text{WS}_2$	$\text{WSe}_2$	参考值
$E_g$ (eV)	1.68	1.44	1.08	1.81	1.54	9
	1.72	1.39	1.11	1.95	1.68	10
	1.90			2.10		8
Exper. $a$ (Å)	3.160	3.299	3.522	3.153	3.286	11, 12

目前, 虽然基于  $\text{MoS}_2$  纳米薄膜的杂化体系和异质结结构已经在理论和实验上有了一定的研究, 但是关于过渡金属硫属化合物纳米薄膜组成的超晶格方面的研究还鲜有报道。本章将选择单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜分别与  $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的单层膜构建成超晶格结构  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ , 表示为  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ )。通过第一性原理计算的方法, 本章将对这三种超晶格结构的稳定性、电子结构、是否能够形成量子阱特性及应力对其电子结构的影响进行研究。

## 5.2 计算模型和方法

### 5.2.1 计算模型

图 5.2(a)所示为超晶格结构的示意图, 其中 A 和 B 薄层分别代表两种不同的材料交替叠加形成周期性结构, 在这里, 则分别表示  $\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ ) 和  $\text{MoS}_2$  单层膜。图 5.2(b)表示  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  超晶格的侧视结构, 在这里只给出了两层不同物质的单层。图 5.2(c)所示为  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  超晶格结构的俯视图。图中所示为  $\text{MX}_2$  中硫族元素 X 正好位于  $\text{MoS}_2$  层中金属原子 Mo 的正上方的结构, 由于  $\text{MX}_2$  和  $\text{MoS}_2$  两层在水平方向上相对滑移的周期性,  $\text{MX}_2$  中的金属原子 M 能够出现在图 5.2(c)中虚线围成的平行四边形区域中的任何位置。本章的计算采用  $xy$  方向上为  $1\times 1$  的晶胞。

图 5.2  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  超晶格结构

### 5.2.2 计算方法

本章所涉及的所有几何结构的优化和电子结构特性的计算均采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的软件包 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)<sup>[14~16]</sup>, 采用投影扩充波 (PAW) 赝势描述电子和离子间的相互作用<sup>[17]</sup>, 电子间的交换关联作用则采用

LDA 交换关联势来处理<sup>[18]</sup>。S 的 3s 3p, Se 的 4s 4p, Mo 的 4d 5s, W 的 5p 5d 6s 电子被作为价电子。布里渊区 K 点的取样采用 Monkhorst-Pack (MP) 方法<sup>[19]</sup>。对于所有的计算, 平面波截断能均取为 400eV。结构弛豫采用共轭梯度运算方法, 离子运动收敛精度为 0.01eV/Å, MP 方法 K 点取样为 11×11×1。电子受力计算自洽收敛精度为 10<sup>-6</sup>eV。态密度计算采用 tetrahedral 方法, K 点网格取样采用较为密集的 27×27×7, 以确保得到精确的电荷密度和态密度。

为了验证计算方法的合理性, 我们首先对几种体材料 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 的晶格常数和能带结构进行计算, 所得结果和作为与之相比较的实验及以前文献报道的结果一起放在表 5.2 中。比较显示, LDA 计算的晶格常数均小于相应的实验值, 这是由于 LDA 方法过高估算原子间的结合造成的, 但是我们也看到计算得到的晶格常数与相应的实验值相比, 差值均小于 2%。这个差别在第一性原理的计算上是可以接受的。几种体材料带隙的计算值虽然也小于相应的实验值, 这是密度泛函理论自身的缺陷所致的, 但是我们所算得的能隙与以前文献的报道结果却符合得较好。这些比较足以证明本章所采用计算方法的可靠性。

表 5.2 几种体材料和超晶格结构的晶格常数和能隙

	LDA 结果			实验数据		参考数据	
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)
MoS <sub>2</sub>	3.135	12.052	0.825	3.160	12.294 <sup>[11]</sup>	1.230 <sup>[13]</sup>	0.875 <sup>[10]</sup>
WS <sub>2</sub>	3.130	12.092	1.022	3.153	12.323 <sup>[11]</sup>	1.350 <sup>[13]</sup>	0.984 <sup>[10]</sup>
MoSe <sub>2</sub>	3.262	12.690	0.798	3.299	12.938 <sup>[12]</sup>	1.090 <sup>[13]</sup>	0.851 <sup>[10]</sup>
WSe <sub>2</sub>	3.254	12.816	0.990	3.286	12.976 <sup>[12]</sup>	1.200 <sup>[13]</sup>	0.940 <sup>[10]</sup>
MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub> SL	3.132	12.039	0.765				
MoS <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub> SL	3.196	12.605	0.747				
MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub> SL	3.194	12.474	0.680				

下面的计算结果会表明 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 超晶格结构中, MoS<sub>2</sub> 和 MX<sub>2</sub> 层间以较弱的范德华力结合, 而 DFT 却不能很好地处理范德华力。而 Grimme 提出的 DFT-D2 方法<sup>[20]</sup>, 通过一对力场加入一个半经验的耗散势, 对范德华力作用有较好的模拟。为此, 我们又利用 DFT-D2 方法, 以 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 为例, 对超晶格的结构优化及电子结构进行了重新计算, 并将得到的结果和 DFT 的结果进行了对比, 如表 5.3 和图 5.3、图 5.4 所示。

表 5.3 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 超晶格 DFT 及 DFT-D2 结构弛豫结果对比

	无范德华力	有范德华力
晶格常数 <i>a</i> (Å)	3.194	3.201
晶格常数 <i>c</i> (Å)	12.474	12.394
S-Mo bond length (Å)	2.401	2.401
Se-W bond length (Å)	2.501	2.501
Bond angle $\theta$ (S1-Mo-S2)	79.645	79.358
Bond angle $\theta$ (Se1-W-Se2)	85.014	84.729

表 5.3 给出了 DFT 和考虑范德华力的 DFT-D2 两种方法对  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格结构优化的结果。两种结果对比显示, 考虑了范德华力后: 键长没有改变; 晶格常数  $a$  和  $c$  虽然有变化, 但是改变量仅为千分之几 (分别增大和减小了 0.2% 和 0.6%); 键角的变化也在千分之几的范围 ( $\theta(\text{S1-Mo-S2})$  减小了 0.4%,  $\theta(\text{Se1-W-Se2})$  减小了 0.3%)。这两种方法结果的一致性则证明我们基于 DFT、采用 LDA 优化所得到的结构还是很可靠的。

图 5.3 描述了 LDA 和考虑范德华力 (vdWs) 算得的  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的能带结构对比。图 5.3(a) 和图 5.3(b) 分别对应 LDA 和 vdWs 计算的能带, 我们可以看到, CBM 和 VBM 均分别位于 K 点和  $\Gamma$  点, 这两种结果具有很好的一致性。

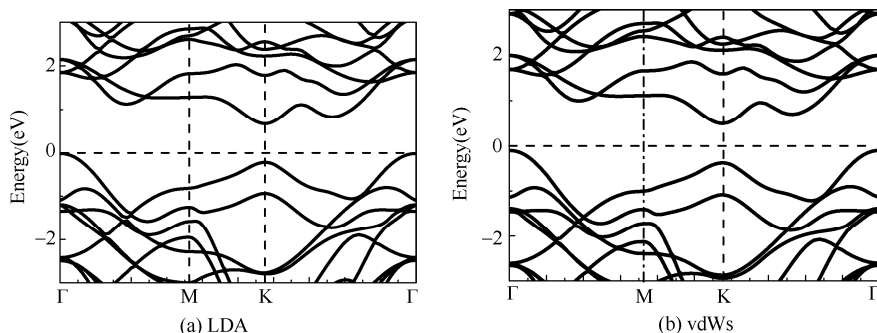


图 5.3  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的能带结构

图 5.4 描述了 LDA 和考虑范德华力 (vdWs) 算得的  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的带阶的对比。图 5.4(a) 和图 5.4(b) 分别对应 LDA 和 vdWs 计算得到的局域态密度 (Local Density Of States, LDOS), 图中黑色 (①) 和红色 (②) 曲线分别对应于超晶格中  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  组分的能态密度。对比显示, 这两种方法的结果具有一致性。它们都显示在导带底出现带阶, 带阶的大小也相差无几 (LDA 和 vdWs 分别得到 0.17 eV 和 0.19 eV 的带阶);  $\text{MoS}_2$  为势阱材料,  $\text{WSe}_2$  为势垒材料。

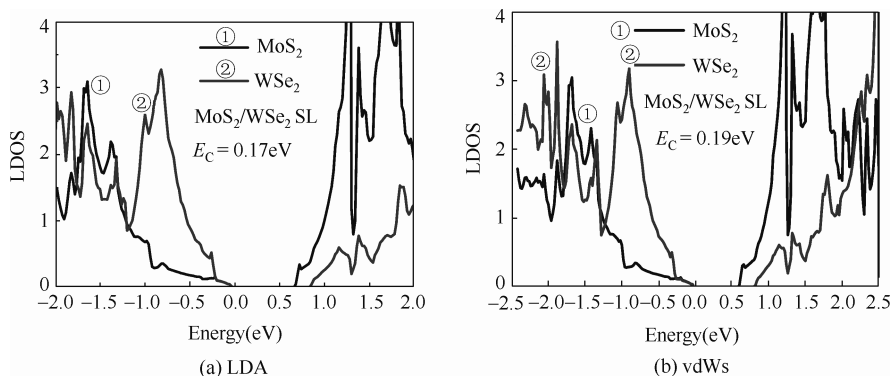


图 5.4  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的带阶

以上 LDA 和 vdWs 对比结果的一致性表明对于本章所研究的超晶格的性质, 采用的 LDA 方法是合理的。Liangzhi Kou 等人<sup>[21]</sup>研究多层过渡金属硫化物异质结的带隙调控时也指出 LDA 和 vdWs 给出了相似的结果。另外需要指出的是, 虽然由于 semilocal function

自身的缺陷, 我们计算所得的带隙值偏小, 目前大家也公认 GW 方法因为考虑了多体效应能够给出更为精确的带隙, 但是也有报道指出, 在计算 TMDs 的带边的相对位置时, semilocal function 和 GW 方法会给出相似的数值和相同的趋势<sup>[22]</sup>。所以本章采用 semilocal function 方法计算带阶的大小和在机械应力作用下带阶的变化趋势应该也是可行的。

## 5.3 超晶格的最优结构及稳定性

### 5.3.1 超晶格的最优结构

上面引言及模型中提到, 本章涉及三种超晶格结构  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2=\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ ), 在计算其性质之前, 需要首先确定它们的最优结构即两层不同薄膜之间的相对位置。我们这样来做: 固定  $\text{MoS}_2$  层不动, 让  $\text{MX}_2$  薄层在平行于  $\text{MoS}_2$  层和垂直于  $\text{MoS}_2$  层的方向上滑移, 每移动一步, 计算体系的总能量, 能量最低的状态即对应于系统的最优结构。图 5.5 则给出了  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的计算结果。这里需要指出的是, 由于平移周期性的条件, 在平行于  $\text{MoS}_2$  的方向上, 只需要考虑 M 原子在图 5.2(c)所示的虚线平行四边形包围的区域内移动即可。图 5.5(a)描述了当  $\text{WSe}_2$  在  $\text{MoS}_2$  的表面上平行滑移时, 每滑移一步  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  体系的总能量。可以看出, 在两层膜相对滑移的过程中, 出现三个特殊的相对位置, 分别对应于图中的 A、B 和 C 三点, 它们分别代表 M 原子正好位于 Mo 原子的正上方、X 原子正好位于 Mo 原子的正上方及 M 原子正好位于 S 原子正上方的结构形态。针对  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  体系, A、B 和 C 三点则分别表示 W 原子正好位于 Mo 原子的正上方、Se 原子正好位于 Mo 原子的正上方及 W 原子正好位于 S 原子正上方的结构, 分别如图 5.6(a)、(b)、(c)所示。图 5.5(a)中, 从蓝色到红色, 表示体系的总能量从低到高。由此可见, A 具有最高的能量状态则最不稳定, C 具有最低的能量从而具有最稳定的结构, B 是一个亚稳态。那么  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格最稳定的构形则是  $\text{WSe}_2$  中 W 原子位于  $\text{MoS}_2$  中 S 原子正上方的相对结构。以下所有讨论也都基于这一最稳定结构。

下面针对  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格的最稳构形做结构弛豫, 以便得到最优结构。 $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  体材料的实验晶格参数  $a$  的平均值为  $3.223 \text{ \AA}$ , 由于 LDA 会低估晶格常数, 所以我们在做结构弛豫时, 取一系列比  $3.223 \text{ \AA}$  小的数值作为  $a$  的尝试值, 然后对原子位置及  $z$  轴的晶格参数  $c$  进行优化, 计算体系的能量。图 5.5(b)描述了  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  系统的总能量随其晶格常数  $a$  和  $c$  的变化关系, 可以看出, 随着  $a$  从  $3.213 \text{ \AA}$  到  $3.203 \text{ \AA}$ , 再到  $3.194 \text{ \AA}$  的减小, 超晶格的能量总体上呈降低的趋势, 但是当  $a$  继续减小至  $3.183 \text{ \AA}$  时, 超晶格的总能量又增大了; 每条曲线都有一个最低点, 表示对应于每一个晶格常数  $a$  的取值, 都会存在一个合适的  $c$  使体系达到最优结构; 而当  $a=3.194 \text{ \AA}$ ,  $c=12.474 \text{ \AA}$  时, 体系具有最低的能量状态, 它们即为最优的结构参数。另外两种体系  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  和  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  也用类似的方法获得最优化的结构, 它们最稳定的相对位置均是 M ( $\text{WS}_2$

中 W 和 MoSe<sub>2</sub> 中 Mo) 位于 MoS<sub>2</sub> 中 S 原子正上方的构形, 它们优化的晶格常数列在表 5.2 中。

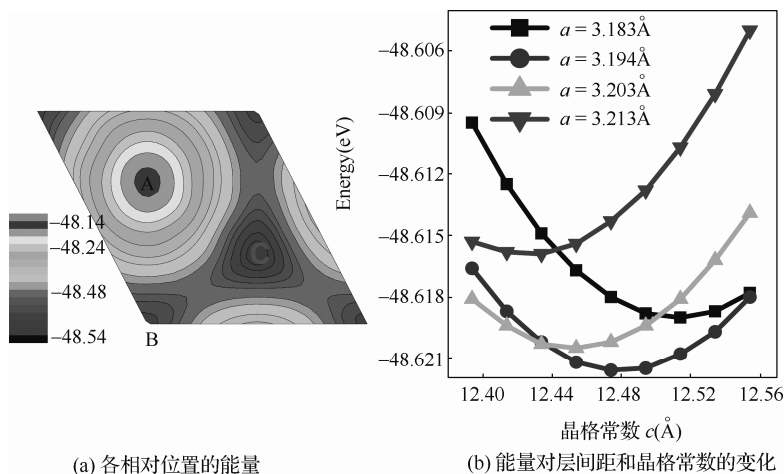


图 5.5 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 超晶格最优结构的确定

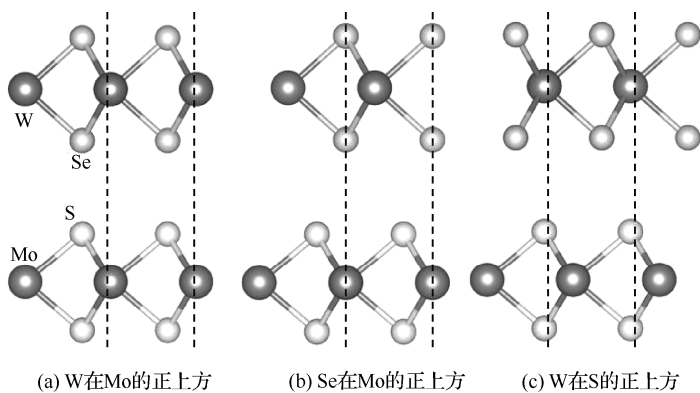


图 5.6 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 体系的三种不同构形

### 5.3.2 超晶格的稳定性

下面讨论三种超晶格结构的稳定性。稳定性和三种能量有关: 应变能、黏合能和结合能, 后者为前两者之和, 并且决定形成超晶格结构时的能量耗散。应变能  $E_{\text{strain}}$  和黏合能  $E_{\text{ad}}$  可以分别通过下面两式计算:

$$E_{\text{strain}} = (E_{\text{MX}_2} + E_{\text{MoS}_2}) - (E'_{\text{MX}_2} + E'_{\text{MoS}_2})$$

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{SL}} - (E_{\text{MX}_2} + E_{\text{MoS}_2})$$

式中,  $E_{\text{SL}}$ 、 $E_{\text{MX}_2}$  和  $E_{\text{MoS}_2}$  分别为超晶格、与超晶格具有相同的晶格常数  $a$  的 MoS<sub>2</sub> 和 MX<sub>2</sub> 纳米薄膜的能量,  $E'_{\text{MoS}_2}$  和  $E'_{\text{MX}_2}$  分别为自由状态的 MoS<sub>2</sub> 和 MX<sub>2</sub> 纳米膜的能量。计算结果列在表 5.4 中。

表 5.4 超晶格的应变能、黏合能和结合能(eV/unit-cell)

	MoS <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> /WSe <sub>2</sub>
Strain energy	0.068	0.001	0.025
Adhesive energy	-0.241	-0.218	-0.240
Binding energy	-0.173	-0.217	-0.215

表 5.4 所示所有的应变能均为正值，但是都非常小，这意味着组成超晶格结构的所有纳米薄膜都产生了形变，但是不同纳米膜之间的晶格失配比较小。由表 5.2 中的晶格参数可知，MoS<sub>2</sub> 与 WS<sub>2</sub> 的晶格参数  $a$  最为相近，而与 MoSe<sub>2</sub> 的晶格参数差别最大，所以在形成超晶格时，MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 体系的晶格失配最小，其应变能也最小，而 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 体系的晶格失配最大，其应变能也最大。黏合能均为负值，表明这些纳米膜易于构成超晶格结构。我们注意到，相较于黏合能数值的大小，应变能要小得多。因此，在形成超晶格结构时，应变能将很容易由黏合能补偿，二者之和的结合能最终均为负值，这意味着本书的三种超晶格结构都可以稳定存在。

5.4 量子阱的形成及其电子结构特征

5.4.1 量子阱的形成

我们通过计算电子结构来判断是否可以形成量子阱。如果形成量子阱，势必要出现带阶。价带的带阶（VBO）和导带的带阶（CBO）分别由于构成超晶格的两种材料价带顶（VBM）和导带底（CBM）的相对位置不同形成。有两种方法可以用来计算带阶：planar-averaged 静电势的方法和局域态密度（LDOS）的方法，有文献报道这两种方法给出的结果几乎相同<sup>[23]</sup>。本章采用 LDOS 的方法来计算带阶，结果表述在图 5.7 中。

图 5.7(a)描述了三种超晶格的 LDOS，可以看出 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 体系均在导带底形成了带阶，分别为 0.17eV 和 0.02eV，这说明这两种结构均形成了量子阱。带阶出现在导带底，表明势阱将对电子有限域效应。图 5.7(a)还显示两种量子阱的势阱材料均为 MoS<sub>2</sub>，WSe<sub>2</sub> 和 MoSe<sub>2</sub> 为势垒，那么电子将被限域在 MoS<sub>2</sub> 中，与 MoS<sub>2</sub> 体材料相比，由于量子阱的量子限域效应，MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 超晶格结构将会具有更强的光电效应。而 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 体系导带底和价带顶都没有带阶出现，这种超晶格结构则不能形成量子阱。由表 5.2 中的结构参数可知，相较于 WSe<sub>2</sub> 和 MoSe<sub>2</sub>，MoS<sub>2</sub> 与 WS<sub>2</sub> 具有更为相近的晶格常数，组成超晶格结构时，二者之间的晶格失配应该是最小的。看来，比较大的晶格失配和不同的过渡金属元素都对是否可以形成量子阱及势阱的深度有影响，这在后面将给出进一步的讨论。由于 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 的阱深较大，下面我们仅以它为例，来讨论其电子结构特性。图 5.7(b)是在导带底形成多量子阱的示意图， $\Delta E_c$  是两种材料导带底的能级差，即带阶。针对 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 多量子阱，MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 分别为势阱和势垒，两种材料交替堆垛，则形成多量子阱周期结构，如图 5.7(c)所示。图 5.7(c)也描述了 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 最优的堆垛方式。量子阱之所以能够形成就是因为带阶的存在，或者说 MoS<sub>2</sub>

和  $\text{WSe}_2$  两种材料导带底的能级不同，带阶主要来自于 Mo 原子 4d 轨道的贡献，如图 5.8 所示。

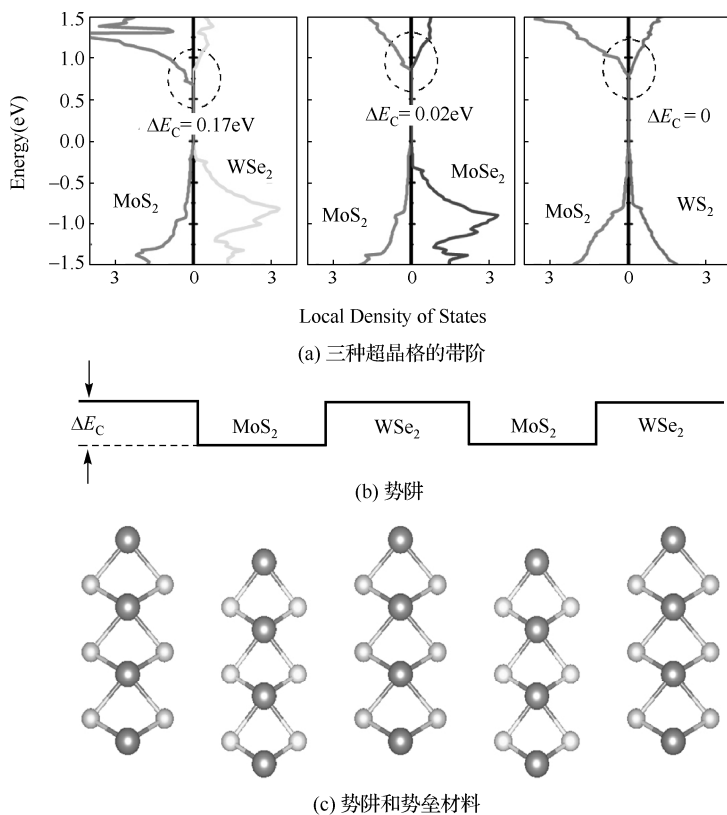


图 5.7 量子阱的判定

图 5.8 描述了  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  量子阱中原子的分波能态密度 (PDOS)，黑色 (①)、红色 (②)、绿色 (③) 和蓝色 (④) 曲线分别对应于 S、Mo、Se 和 W 原子的分波能态密度。我们看到这四种原子的电子能态密度在价带顶几乎重合，在导带底 S、Se 和 W 的 PDOS 也几乎重合，而 Mo 的 PDOS 与它们的位置不同，从而引起了带阶的产生。

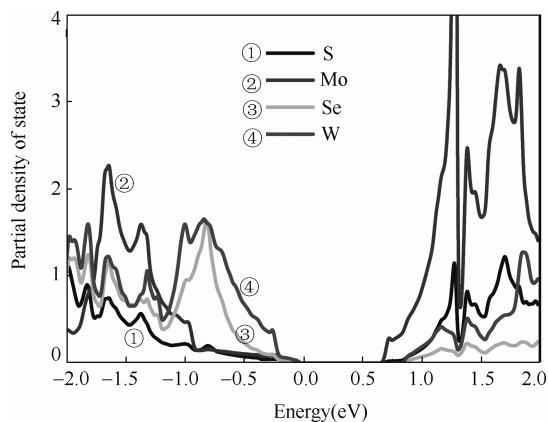


图 5.8  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  量子阱的分波态密度 (PDOS)

5.4.2 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 量子阱的能带结构特征

MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 量子阱的能带结构如图 5.9(b)所示，作为参考，MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 单层膜的能带结构也一起给出，分别被图 5.9(a)和图 5.9(c)所描述。可以看出，MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 单层膜为直接带隙的半导体，导带底和价带顶位于布里渊区的同一高对称点 K 点，能隙分别为 1.66eV 和 1.58eV，这与之前的文献报道一致<sup>[9, 10]</sup>。而 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 超晶格能隙值为 0.71eV，为间接的带隙，导带底位于 K 点，这与单层膜相似，价带顶位于  $\Gamma$  点，类似于体材料。在绪论中提到，多层 MoS<sub>2</sub> 间接带隙的布里渊区高对称点来自于 Mo 的 d 和 S 的 p<sub>z</sub> 轨道，它们有很强的层间耦合作用。由此，我们推测 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 量子阱表现为间接带隙是因为势垒层 WSe<sub>2</sub> 不够厚，以至于不能阻碍相邻两层 MoS<sub>2</sub> 之间的相互作用引起的。Kin Fai Mak 等人<sup>[7]</sup>也指出，单层 MoS<sub>2</sub> 的直接带隙起因于电子的动量  $k$  在垂直于薄膜方向的量子化。当超晶格结构形成量子阱时，其能级是量子化的。但是如果相邻两个势阱间的相互作用比较强，那么电子的动量就不再是量子化的，也就不再形成直接带隙的能带结构。

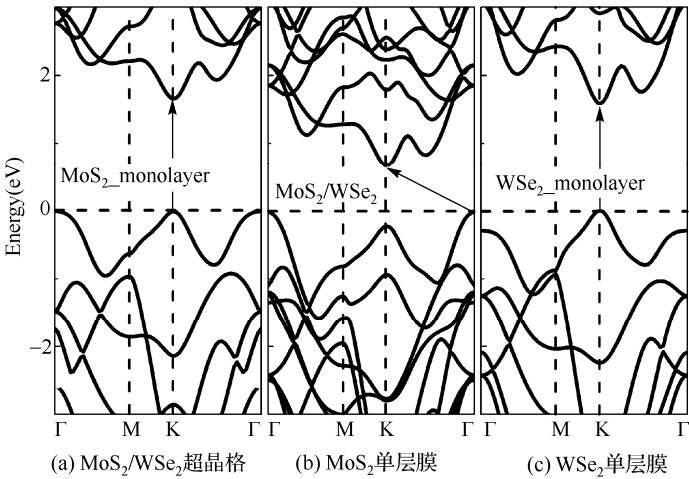


图 5.9 能带结构，费米能级设置在 0eV

为了验证势垒 WSe<sub>2</sub> 层的厚度对量子阱电子结构的影响，我们将势垒的厚度逐渐增加至 2、4、6 层，分别形成 MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/4WSe<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/6WSe<sub>2</sub> 的超晶格结构（即单层 MoS<sub>2</sub> 分别与 2、4、6 层 WSe<sub>2</sub> 交替堆垛形成的周期性结构），并计算它们的能带结构，结果如图 5.10 所示。其中图 5.10(a)、(b)和(c)分别描述了 MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>/4WSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/6WSe<sub>2</sub> 的能带结构。比较图 5.10(a)和图 5.9(b)，当势垒的厚度由一层 WSe<sub>2</sub> 增加至两层时，CBM 仍位于 K 点不变，但是 K 点的 VBM 向费米能级移动（由 -0.223eV 变为 -0.117eV）。这表明量子阱结构有随着势垒厚度的增加变成直接带隙半导体的趋势。但是，随着势垒厚度的进一步增加（图 5.10(b)和(c)所示），超晶格结构仍然为间接的带隙。分析原因，我们认为是因为这些能带结构都是以平衡态超晶格的晶格常数  $a$  来计算的，



此时  $\text{MoS}_2$  因要与晶格常数比其大的  $\text{WSe}_2$  相互匹配晶格而产生拉伸的晶格畸变。以前的文献<sup>[9, 10]</sup>也报道指出, 拉应力会引起单层  $\text{MoS}_2$  直接带隙向间接带隙的转变。因此, 超晶格的间接带隙应该和  $\text{MoS}_2$  产生的应变有关。下面一节内容我们也详细讨论了应力对超晶格的影响, 在这里给出几个应力作用下超晶格的能带结构, 来说明应变状态下超晶格的间接带隙。

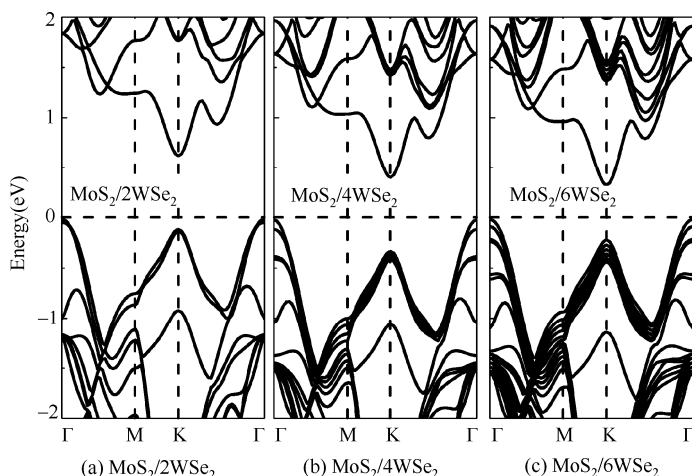


图 5.10 能带结构, 费米能级设置在 0eV

图 5.11 描述了超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  的应变为-9%、-6%、-3%、1%、2%、4%时的能带结构, 费米能级设置为 0eV。从图 5.11(a)、(b)和(c)可以看出, 当超晶格受到张力的作用产生拉伸应变时, CBM 逐渐向费米能级移动以至于当应变大于 4%时, 能隙闭合, 量子限域效应消失, 表现出金属的特性。图 5.11(d)、(e)和(f)显示, 当  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  受到压缩应力时, CBM 则由 K 点转变至 K- $\Gamma$  中间的位置, VBM 则由  $\Gamma$  点变到 K 点; 随着压应力的增大, CBM 逐步移向费米能级直至应变大于 9%时能隙闭合, 超晶格表现出金属的特性。我们看到, 在应力作用下, 不管是压应力还是拉应力, 只要足够大, 超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  的量子阱行为都将消失, 而表现出金属的特性。这与单层和多层 TMDs 纳米薄膜相一致。这里还需指出的一点是, 在应力的作用下,  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  始终显示出间接带隙的特性。这说明应力会影响到其能带结构, 但是却不能够调控  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  为直接带隙。

即使消除  $\text{MoS}_2$  晶格畸变的影响, 我们发现  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  也不会出现直接带隙。图 5.12 描述了超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/4\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/6\text{WSe}_2$  的晶格常数  $a$  被设置成单层  $\text{MoS}_2$  平衡状态下的晶格常数时的能带结构。此时,  $\text{MoS}_2$  没有产生晶格畸变, 但是由于  $\text{WSe}_2$  的晶格常数要大于  $\text{MoS}_2$ , 所以超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/4\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/6\text{WSe}_2$  还是受到了压应力的作用发生形变。因此, CBM 位于 K- $\Gamma$  之间, VBM 处于 K 点。我们也看到, 随着势垒厚度的增加, 带隙略有减小, 但是始终是间接带隙, 也没有直接带隙出现。

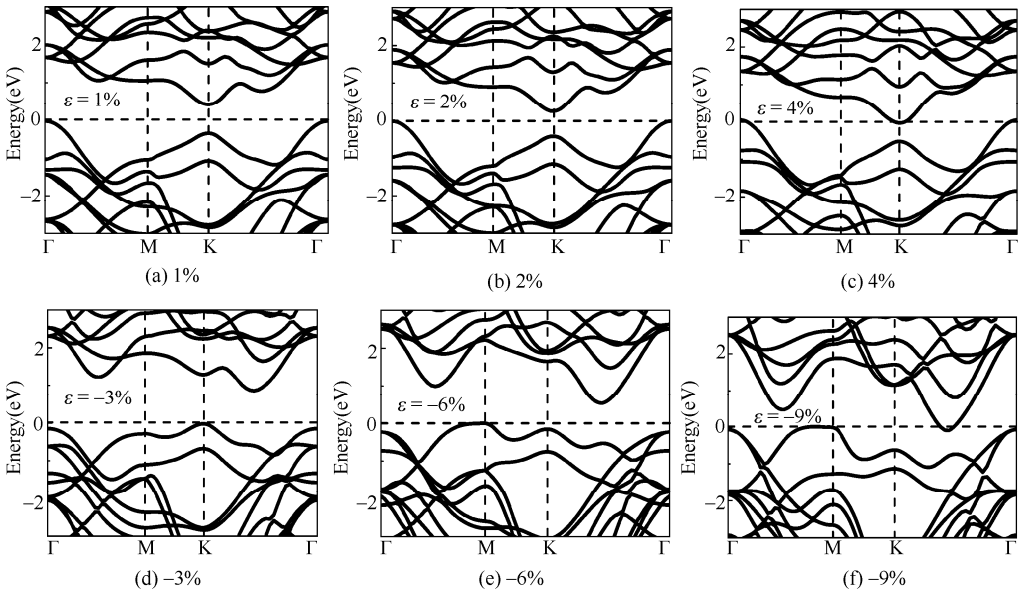


图 5.11 应力作用下超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  的能带结构

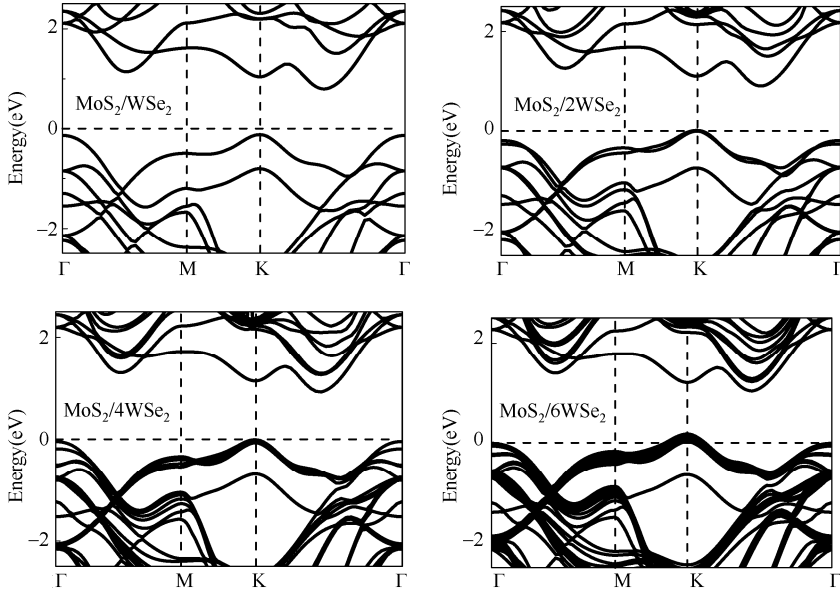


图 5.12 超晶格  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/4\text{WSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2/6\text{WSe}_2$  的晶格常数  $a$  被设置成单层  $\text{MoS}_2$  平衡状态下的晶格常数时的能带结构

以上讨论表明  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  体系的电子结构性质和界面应力，势垒厚度之间的关系较为复杂，不是由哪一个因素唯一决定的。但是，我们仍相信，如果能够像 Liangzhi Kou 等人<sup>[21]</sup>研究 $(\text{MoS}_2)_n(\text{MoTe}_2)_m$  异质结的电子特征那样，构建出  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  的 Morié 结构，当势垒层足够厚时， $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  应该表现出直接带隙的特征。这需要构建一个非常大的超胞，而且其布里渊区的叠加也不利于对直接带隙的判断，所以对于这个工作，我们的计算条件无法完成，还需要实验的验证。

### 5.4.3 界面间的电荷转移情况

当两种纳米薄膜堆垛成超晶格结构时, 界面间是否发生电荷转移是人们感兴趣的一个内容。电荷转移可由下式电荷密度的差分来描述:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{SL}} - \rho_{\text{MoS}_2} - \rho_{\text{WSe}_2}$$

式中,  $\rho_{\text{SL}}$ 、 $\rho_{\text{MoS}_2}$  和  $\rho_{\text{WSe}_2}$  分别为  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格、超晶格中  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的电荷密度。图 5.13 描述了  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格中电荷的转移情况, 图 5.13(a)和(b)分别对应正、负差分电荷密度, 可以看出电荷转移主要发生在界面处, 金属原子 Mo 和 W 的电荷分布几乎没有发生变化。图 5.13(a)显示界面中间处电荷密度增大, 表明  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  在组建成超晶格的过程中, 电荷向此处聚集。图 5.13(b)表明 S 和 Se 的电荷发生重排, 它们在界面处的电荷密度均减小, 表明这些位置在构建超晶格的过程中是失电荷的, 而且此处 Se 原子电荷密度减小较大, 失电荷较多。根据以上分析可以得出结论: 在构建超晶格的过程中, 界面边缘处的电荷向界面中间的位置转移聚集。根据 Bader 电荷布局分析得出: S 原子得到 0.008e 的电荷, 而 Se 原子失去 0.018e 的电荷。电荷转移数量很小, 则表明  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  之间的相互结合较弱, 为长程的范德华力作用。

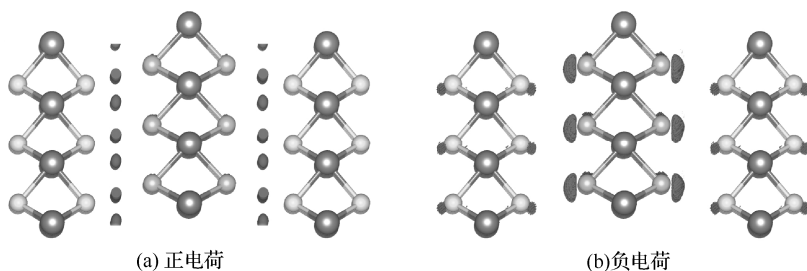


图 5.13  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格中电荷的转移, 等值面的数值为  $5 \times 10^{-4} \text{ e}/\text{\AA}^3$

## 5.5 应力对量子阱的影响

以前的研究表明, 应力是调控单层和双层  $\text{MX}_2$  的电子结构的有力手段, 在不断增大的拉和压应力的作用下, 半导体  $\text{MX}_2$  薄膜的带隙都会逐渐减小, 最终消失, 以至于表现为金属特性。而且, Won Seok Yun 等人<sup>[10]</sup>还发现单层  $\text{MoS}_2$  的直接带隙仅保持在一个比较小的 ( $-1.3\% \sim 0.3\%$ ) 面内晶格应变范围内。由此推测, 应力也应该对超晶格的电子结构有着显著影响。本节我们将探讨面内双轴应力对  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  多量子阱势阱深度及位置的影响, 应变仍用  $\varepsilon$  来表示。

计算过程中应力通过面内晶格常数  $a$  ( $b$  和  $a$  相同) 的改变来实现, 同时对  $z$  轴的结构参数  $c$  和所有原子的位置进行优化, 从而得到应力作用下优化的几何结构, 进而计算其电子结构。

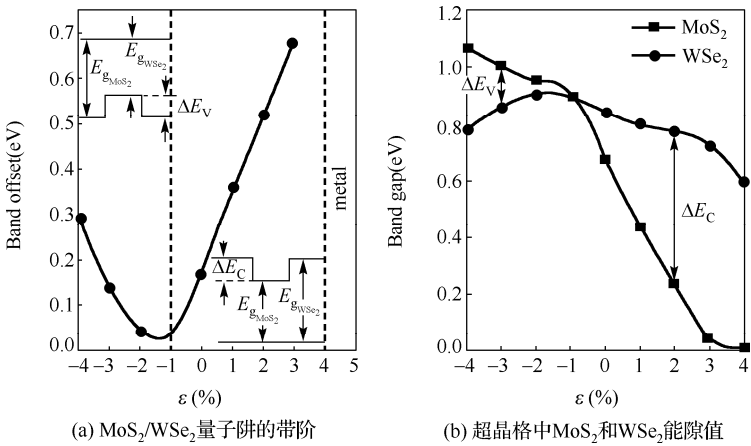


图 5.14 物理量随应变  $\epsilon$  的变化关系曲线,  $\epsilon$  的负值和正值分别代表压和拉力应变

图 5.14(a)给出了 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 量子阱的带阶随应变  $\epsilon$  的变化关系曲线, 其中施加应变的范围为  $-4\% \sim 5\%$ ,  $\epsilon$  的负值和正值分别代表压和拉力应变。可以看出, 没有应力作用时, MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 在导带底存在 0.17eV 的带阶。当拉应力不太大时, 超晶格仍表现出多量子阱的特征, 带阶仍处于导带底, 并且随着拉应力的增大,  $\Delta E_c$  增大, 即势阱的深度增加, 表明阱对电子的限域效应增强, 而且  $\Delta E_c - \epsilon$  曲线显现出了比较好的线性关系。对超晶格施加压应力的作用时, 当应变为  $-1\%$  时, 体系的带阶消失, 当应变增加至  $-2\%$  以后, 价带顶出现带阶, 而且随着应力的增大而增大。我们还发现, 类似于 MX<sub>2</sub> 的单层和双层原子薄膜, 当应变比较大时 (拉应变增加至  $4\%$  以后, 压应变大于  $10\%$  后), 超晶格的特性将由半导体过渡为金属。内插图说明了 CBO 和 VBO 的形成, 可以看出当带阶位于导带底时, 相对于 WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> 的带隙较小, 表现为势阱材料; 而带阶位于价带顶时, WSe<sub>2</sub> 具有较小的带隙, 量子阱则出现在 WSe<sub>2</sub> 材料中。这些结论由图 5.15 给出了进一步的证明。图 5.15 描述了应变  $\epsilon$  为  $-3\%$ 、 $-1\%$  和  $1\%$  时 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 超晶格的局域态密度 (LDOS), 黑色 (①) 和红色 (②) 曲线分别对应于 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 的能态密度。可以看出  $\epsilon = 1\%$  时, MoS<sub>2</sub> 的带隙较小, 带阶出现在导带底;  $\epsilon = -1\%$  时, WSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 的 VBM 和 CBM 分别重合, 则不会有带阶的出现;  $\epsilon = -3\%$  时, WSe<sub>2</sub> 具有较小的带隙, 带阶则出现在价带顶。

为了更详细地揭示量子阱的带阶随应力改变的物理机理, 我们根据 LDOS 计算了不同应力下超晶格中 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 的带隙, 结果显示在图 5.14(b) 中。可以看出 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 对应力的依赖不同, 因此它们能隙的差别也会随着应变的不同而发生变化。换句话说, 量子阱带阶即阱深的变化就归因于 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 对应力依赖的不同, 这也是量子阱的电子结构特征能够被应力调节的原因。也可以说, 应力对 MX<sub>2</sub> 原子薄膜及超晶格电子结构特征的影响具有共性。

为了进一步证明应力对阱深的调节来自应力对构成超晶格的两种薄膜的不同影响, 图 5.16 给出了拉应变为  $2\%$  状态下 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 超晶格的局域态密度, 其中黑色 (①) 和红色 (②) 曲线分别对应于 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 的能态密度。5.4.1 节中提到平衡状态下的

MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 超晶格并不具有量子阱行为, MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 的 VBM 和 CBM 分别重合, 均显示出了 0.782eV 的带隙值。而当  $\varepsilon = +2\%$  时, MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 的带隙分别变为 0.571eV 和 0.731eV, 它们不再相同, 在导带底出现了 0.16eV 的带阶, MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 超晶格也表现出了多量子阱的特征。

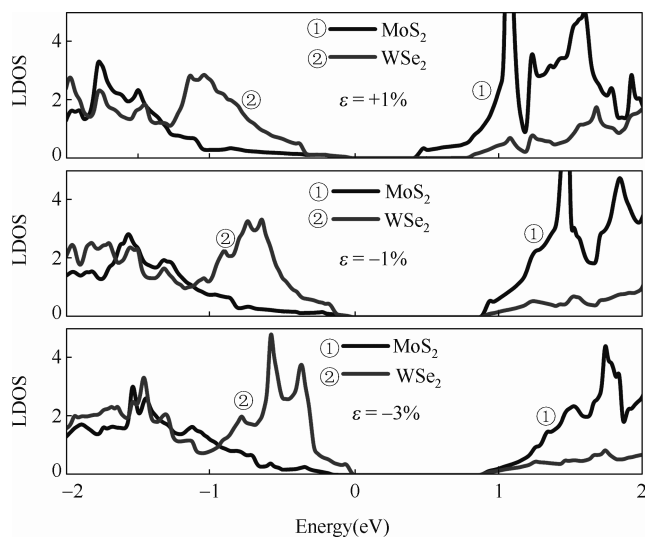


图 5.15 应变  $\varepsilon$  为-3%、-1%和 1%时 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 超晶格的局域能态密度 (LDOS)

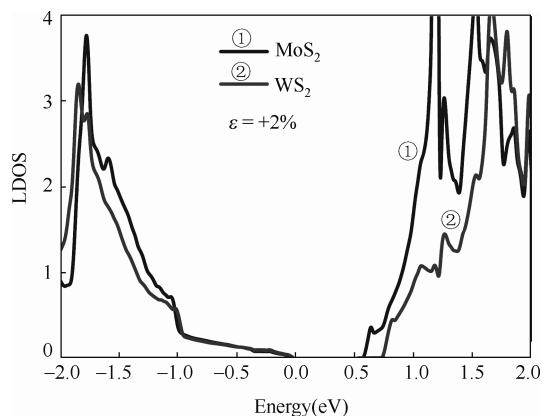


图 5.16 拉应变为 2%状态下 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 超晶格的局域能态密度

## 5.6 2MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub> 量子阱特性

2MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub> 的结构为两层 MoS<sub>2</sub> 和两层 WSe<sub>2</sub> 交替堆砌而成的超晶格。本节讨论 2MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub> 超晶格结构的电子结构特征及应力对它的影响。图 5.17(a)和(b)分别给出了 2MoS<sub>2</sub>/2WSe<sub>2</sub> 超晶格的局域能态密度和能带结构。黑色 (①) 和红色 (②) 曲线分别对应于 MoS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 的能态密度, 可以看出它们在价带顶重合, 在导带底错开了 0.192eV,

那么也就是说在导带底出现了带阶， $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  也可以形成多量子阱的结构，阱深为  $0.192\text{eV}$ ；而且  $\text{MoS}_2$  为势阱材料，对电子有量子限域效应， $\text{WSe}_2$  为势垒材料。图 5.17(b) 揭示了  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  多量子阱也为间接带隙的半导体。

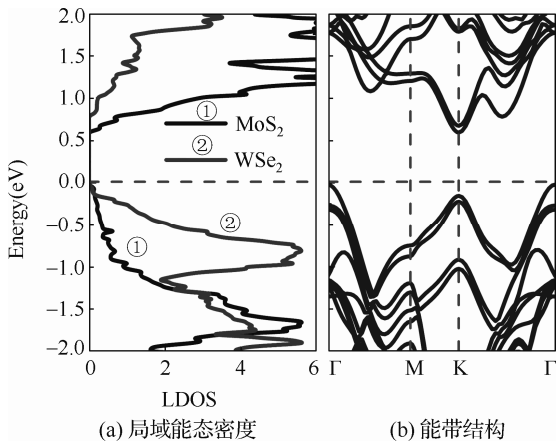


图 5.17  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  超晶格的局域能态密度和能带结构

图 5.18 描述了  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  超晶格中电荷的转移情况，图 5.18(a)和(b)分别对应正、负差分电荷密度。电荷转移由下式电荷密度的差分来描述：

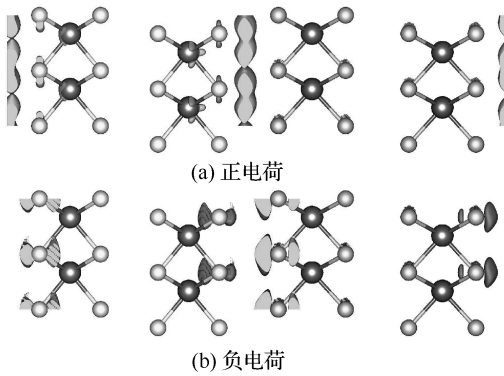


图 5.18  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  超晶格中电荷的转移，等值面的数值为  $2\times10^{-4}\text{ e}/\text{\AA}^3$

$$\Delta\rho = \rho_{\text{SL}} - \rho_{\text{MoS}_2} - \rho_{\text{WSe}_2}$$

式中， $\rho_{\text{SL}}$ 、 $\rho_{\text{MoS}_2}$  和  $\rho_{\text{WSe}_2}$  分别为  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  超晶格、超晶格中  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  组分的电荷密度。可以看出电荷转移仅发生在界面处相邻的  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  两层之间，两层  $\text{MoS}_2$  和两层  $\text{WSe}_2$  界面附近及 W 原子的电荷分布几乎不受影响。图 5.18(a)显示  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  界面中间处电荷密度增大，表明在组建成超晶格的过程中，电荷向此处聚集。另外 Mo 和 S 原子也有少量的电荷增加。图 5.18(b)表明 S 和 Se 原子的电荷发生重排，它们在界面处的电荷密度均减小，表明这些位置在构建超晶格的过程中是失电荷的，而且此处 Se 原子电荷密度减小较大，失电荷较多。比较图 5.18(a)和(b)中 S 原子的电荷密度分布可知：

其电荷密度的减小占主导地位。根据以上分析可以得出结论：在构建超晶格的过程中， $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  界面边缘处的电荷向界面中间的位置转移聚集。根据 Bader 电荷布局分析得出：界面处 S 原子得到 0.01e 的电荷，而界面处 Se 原子失去 0.016e 的电荷。电荷转移数量很小，则表明类似于  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  超晶格， $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  之间的相互结合也为较弱的范德华力作用。

图 5.19 描述了双轴应力对  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  多量子阱电子结构的影响，其中应变的变化范围为  $-4\% \sim 5\%$ ， $\varepsilon$  的负值和正值分别代表压和拉力应变。与图 5.14(a) 相比较可知，双轴应力对  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  和  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  多量子阱的带阶具有相似的调控能力：压应变变为 1% 时，量子阱效应消失，其后不管是拉应力还是压应力，都会使阱深增加，但过大的应力将彻底改变超晶格半导体的特性，使其显示出金属的性质。

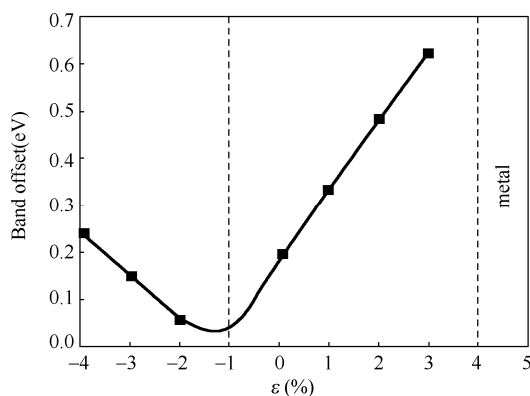


图 5.19  $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  多量子阱的带阶随应变  $\varepsilon$  的变化关系曲线， $\varepsilon$  的负值和正值分别代表压和拉力应变

## 5.7 本章小结

本章研究了  $\text{MoS}_2/\text{MX}_2$  ( $\text{MX}_2 = \text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ ) 超晶格几何结构的稳定性、电子结构及应力对量子阱的影响。由于  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MX}_2$  纳米薄膜具有相同的晶体结构和相似的晶格常数  $a$ ，它们交替堆砌很容易形成周期性的超晶格结构。均为负值的界面结合能证明了这三种超晶格具有稳定的结构，并且最稳定的结构是  $\text{MX}_2$  膜中的金属原子 M 正好位于  $\text{MoS}_2$  层中 S 原子正上方的构形。三种结构中， $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  超晶格不能形成量子阱， $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  具有最大的带阶，形成了阱深为 0.17 eV 的多量子阱结构， $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$  的阱深仅为 0.02 eV。以  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  为例，证明了量子阱的深度可以通过应力进行调节。 $2\text{MoS}_2/2\text{WSe}_2$  超晶格与  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  具有相似的电子结构特征和对应力的依赖关系。这里需要指出的是，本章着重研究  $\text{MoS}_2$  纳米膜是因为  $\text{MoS}_2$  薄膜已经得到广泛的研究，而且相关实验工作越来越多，这使得从实验上验证我们的理论工作具有较大希望。由于 TMDs 材料的丰富性，它们能够组建出多种超晶格结构，这还需要系统的研究。这些研究将对纳米膜超晶格的组装和基于量子阱的光电子器件的设计有所帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Optoelectronics & Photonics: Principles & Practices, 2/E, ed. S. O. Kasap, Pearson Education, Prentice Hall, 2013.
- [2] Osada M., Sasaki T., Ono K., et al. Orbital reconstruction and interface ferromagnetism in self-assembled nanosheet superlattices[J]. *ACS nano* 2011, 5, 6871-6879.
- [3] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Materials and Methods: Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science* 2004, 306, 666-669.
- [4] Rao C. N. R., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angewandte Chemie* 2009, 48, 7752.
- [5] Ma Y. D., Dai Y., Guo M., et al. Strain-induced magnetic transitions in half-fluorinated single layers of BN, GaN and graphene[J]. *Nanoscale* 2011, 3, 2301-2306.
- [6] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors[J]. *Nature nanotechnology* 2011, V6, 147-150.
- [7] Mak K. F., Lee C., Hone J., et al. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor[J]. *Physical Review Letters* 2010, V105.
- [8] Kuc A., Zibouche N., Heine T., Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B* 2011, V83.
- [9] Johari P., Shenoy V. B., Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains[J]. *ACS nano* 2012, V6, 5449-5456.
- [10] Yun W. S., Han S. W., Hong S. C., et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) [J]. *Physical Review B* 2012, V85.
- [11] Böker T., Severin R., Müller A., et al. Band structure of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations[J]. *Physical Review B* 2001, V64.
- [12] Schutte W., De Boer J., Jellinek F., Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide[J]. *Journal of Solid State Chemistry* 1987, V70, 207-209.
- [13] Kam K., Parkinson B., Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1982, V86, 463-467.
- [14] Kresse G., Hfner J., Ab initio molecular dynamics for metals[J]. *Physical Review B* 1993, V47, 558-561.
- [15] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1994, V50, 17953.
- [16] Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science* 1996, V6, 15.
- [17] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1999, V59, 1758.



- [18] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters* 1996, V77, 3865.
- [19] Monkhorst H. J., Pack J. D., Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B* 1976, V13, 5188.
- [20] Böker Th., Severin R., A. Müller, Band structure of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>: angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations[J]. *Physical Review B* 2001, V64, 235305.
- [21] Kou L., Frauenheim T., Chen C., Nanoscale Multilayer Transition-Metal Dichalcogenide Heterostructures: Band Gap Modulation by Interfacial Strain and Spontaneous Polarization[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, V4, 1730-1736.
- [22] Liang Y., Huang S., Soklaski R., et al. Quasiparticle band-edge energy and band offsets of monolayer of molybdenum and tungsten chalcogenides[J]. *Applied Physics Letters* 2013, V103, 042106.
- [23] Albina J. M., Mrovec M., Meyer B., et al. Structure, stability, and electronic properties of Sr TiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> interfaces[J]. *Physical Review B* 2007, V76, 165103.



## 第 6 章 MoS<sub>2</sub> 基面内超晶格的电子性质及调控

本章我们研究 TMDCs 面内超晶格的几何和电子结构，以及面内双轴应力对面内超晶格体系电子结构的调控作用。

### 6.1 引言

二维层状过渡金属硫属化合物 (TMDCs) 材料受到广泛关注成为现代纳米科学研究的热点，不仅仅是因为它们具有类石墨烯的层状结构特征，也因为它们具有很多优异的力、热、电、光等性质，甚至其中有些性能比石墨烯更优异<sup>[1~2]</sup>。基于这些优异的性能，二维 TMDCs 材料在很多方面，如气体传感器<sup>[3]</sup>、能量存储<sup>[4]</sup>、光电子器件<sup>[5]</sup>、场效应晶体管<sup>[6]</sup>等具有潜在的应用价值。并且，二维 TMDCs 材料的性质还能够很大范围内被很多方式，如外加应力和电场、掺杂、形成合金固溶体等所调控<sup>[7~11]</sup>，这在很大程度上又扩展了它们的应用范围。

在第 4 章中我们提到，通过构建范德华异质结来调控二维材料的电子性质是最近几年的一个新兴课题<sup>[12~14]</sup>。TMDCs 材料庞大的家族成员及家族性质的丰富性为构建各种异质结提供了充分的先天条件，可以满足纳米电子光电子器件的多种需要<sup>[15~16]</sup>。目前，气相或剥离方法制备的异质结都已在实验上获得<sup>[17~18]</sup>。同时，许多理论计算工作也已开展<sup>[19~21]</sup>。另外，在第 5 章中我们还从理论上研究了单层 MoS<sub>2</sub> 和其他 TMDCs 单层材料组建超晶格的可行性。总之，通过组建 TMDCs 异质结等杂化体系调控二维 TMDCs 的电子性质的研究工作目前已在蓬勃开展，结果也表明这种方式是行之有效的。但是，这方面的工作也存在一个缺点，即所组建的杂化体系基本都是间接带隙的特性，失去了单层 TMDCs 直接带隙的性质，这不太易于在光电子器件方面的应用。目前在所报道的异质结中，只有 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 这种异质结表现出了直接带隙，但是很小的应力 (1%) 也会使其失去直接带隙变为间接带隙<sup>[22]</sup>。我们对 MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> 超晶格的研究结果也表明它们都是间接带隙的半导体<sup>[23]</sup>。

为了保持直接带隙的特性，我们可以尝试组建面内异质结构体系。况且，也许面内异质结还会具有令人兴奋的其他的优异性质。目前，一些 TMDCs 的合金材料，例如 Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 和 Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 已在实验上成功制备<sup>[24~25]</sup>。面内超晶格的结构和  $x=0.5$  时的合金材料具有结构上的极度相似性。那么，基于这些制备技术及面内超晶格和这些合金材料结构上的相似性，我们认为 TMDCs 面内超晶格在实验上也是可以获得的。在本章中，我们将利用第一性原理计算的方法详细分析 TMDCs 面内超晶格的电子性质。我们选取单层 WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub> 和典型的 TMDCs 材料 MoS<sub>2</sub> 组建面内超晶格体系，表示为 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> (MX<sub>2</sub>=WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>)。另外，第 3 章中我们提到二维 TMDCs 材料的

电子性质能够被外加机械应力有效调控，而且应力也是调控二维材料电子性质最好的方式之一<sup>[26~28]</sup>。为此，在这里我们也想知道应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格体系的调控作用。

## 6.2 计算模型和方法

### 6.2.1 计算模型

图 6.1 描述了 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格的结构，其中结构单元为图 6.1(a)中的虚线包围的区域，即两个 MoS<sub>2</sub> 和两个 MX<sub>2</sub> 分子构成；*a* 为晶格常数；图 6.1(a)和(b)分别为超晶格的俯视图和侧视图。为了获得超晶格的最优结构，我们计算了体系的总能随晶格常数 *a* 的变化关系，如图 6.1(c)所示。根据能量越低系统越稳定的原则，可以看出 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>-MoSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> 三种超晶格的最优晶格常数分别为 6.37Å、6.50Å 和 6.50Å。而我们优化得到的 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 的 2×2 超胞的晶格常数分别为 6.36Å、6.38Å、6.64Å 和 6.64Å。为此，可以看出，三种超晶格的最优晶格常数正好是其两种组分超胞的晶格常数的平均值。

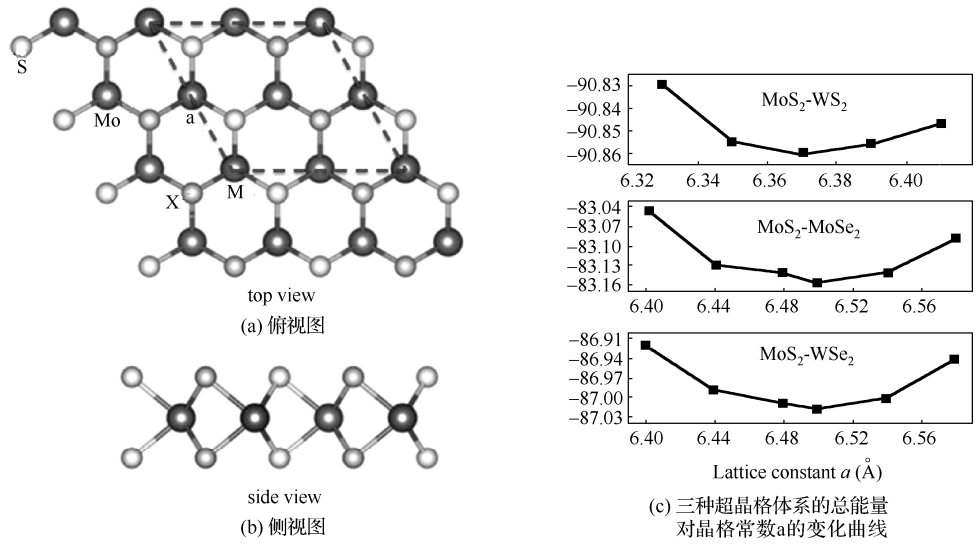


图 6.1 面内超晶格的结构

### 6.2.2 计算方法

计算仍然采用基于密度泛函理论（DFT）的第一性原理方法<sup>[29~31]</sup>，PBE 中的 GGA 交换关联泛函被使用来处理电子间的交换关联作用<sup>[32]</sup>，采用投影扩充波（PAW）赝势描述电子和离子间的相互作用。截断能取 400eV。离子运动收敛精度为 0.01eV/Å，电子受力计算自洽收敛精度为 10<sup>-6</sup>eV。几何优化时布里渊区积分采用 7×7×1 的 Monkhorst-Pack (MP) K 点网格，静态计算时布里渊区积分采用 15×15×1 的 MPK 点网格以获取精确的电荷密度<sup>[33]</sup>。Z 方向上采用 20Å 的真空层避免超晶格周期性的相互作用。由于 DFT

自身的缺陷往往低估半导体的带隙值，所以在计算时基于最优的几何结构，杂化密度泛函（HSE06）也被采用以给出精确的带隙<sup>[34]</sup>。同时，为了评估自选轨道耦合（SOC）效应对超晶格电子结构的影响，计算时我们也考虑了 SOC 效应。

6.3 面内超晶格的结构稳定性

我们首先研究了 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格结构的稳定性。稳定性可由形成能来判定，计算公式为：

$$E_f = E_{SL} - 2E_{MoS_2} - 2E_{MX_2}$$

式中， $E_{SL}$ 、 $E_{MoS_2}$  和  $E_{MX_2}$  分别表示 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 超晶格的能量、平衡状态下的 MoS<sub>2</sub> 和 MX<sub>2</sub> 的能量。计算结果列在表 6.1 中，我们看到三种超晶格的形成能均为负值，说明两种 TMDCs 单层材料在形成超晶格的过程中，系统是放热的，也就是说，所形成的三种超晶格在热力学上都是稳定的。

表 6.1 三种面内超晶格的形成能和各种计算方法得到的带隙值

	MoS <sub>2</sub> -WS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> -MoSe <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> -WSe <sub>2</sub>
$E$ (eV)	-0.24	-0.46	-0.02
PBE $E_g$ (eV)	1.72	1.50	1.45
PBE+SOC $E_g$ (eV)	1.57	1.40	1.30
HSE06 $E_g$ (eV)	2.21	1.95	1.92

为了进一步验证三种面内超晶格的结构稳定性，我们又计算了室温下的分子动力学（MD），超晶格的键长随 MD 运算步数的变化，如图 6.2 所示。整个分子动力学模拟时间为 2ps，每步步长为 1fs，共 2000 步。考虑到面内超晶格与单层 TMDCs 材料结构相似，都是三层式结构，上下两层硫族元素具有对称性，图 6.2 中仅描绘了一半的 M-X 键的键长的变化。从图中可以看出，在整个分子动力学模拟的过程中，所有超晶格中的 M-X 键都没有出现断裂的情况，说明三种超晶格体系都是非常稳定的结构。

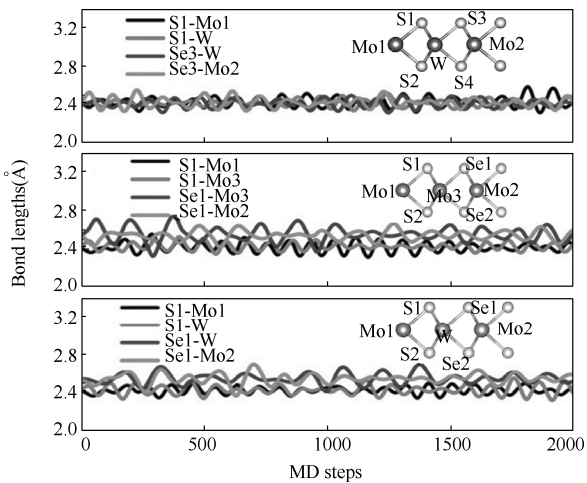


图 6.2 键长随 MD 步数（1fs/step）的变化，温度为室温

## 6.4 面内超晶格的电子性质

我们计算了所研究的三种面内超晶格  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  的电子结构, 图 6.3 描述了不同泛函得到的能带结构。左边的能带结构是利用 PBE 交换泛函计算得到的结果, 从中可以看出三种面内超晶格  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  均为直接带隙的半导体, 价带顶和导带底都位于布里渊区的 K 高对称点, 这点与单层 TMDCs 半导体材料非常相似。而且, 三种体系除了带隙值不同, 能带结构 also 具有很高的相似性, 三种超晶格的带隙值被列在表 6.1 中。我们计算得到单层  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$  和  $\text{WSe}_2$  的带隙值分别为 1.67eV、1.80eV、1.45eV 和 1.52eV。很明显, 三种面内超晶格的带隙值和这几种单层材料的带隙都不相同, 表明组建面内超晶格也是有效调控单层 TMDCs 半导体材料能带结构的有效途径。以前的文献报道了自选轨道耦合 (SOC) 效应对二维 TMDCs 材料的电子结构有显著影响<sup>[35~37]</sup>, 为此在这里我们也考虑了 SOC 效应对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格的影响。考虑 SOC 效应 (PBE+SOC) 的能带结构, 如图 6.3(b) 所示, 可以看出, 与不考虑 SOC 效应相比, PBE+SOC 得到的三种半导体的带隙值均有所减小, 带隙值被列在表 6.1 中。SOC 效应引起了能带的劈裂, 特别是价带的劈裂最为显著,  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 、 $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  价带的劈裂值分别为 272meV、164meV 和 311meV, 说明 SOC 效应对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格能带结构的影响也是显著的。但是, 后面我们的研究表明在研究面内应力对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格能带结构的调控时, 考虑和不考虑 SOC 效应下的超晶格能隙的变化趋势是相似的, 为此, 在 6.4 节详细分析应力对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  电子结构的影响时不再考虑 SOC 效应。此外, 由于 PBE 泛函低估材料的带隙, 为了得到更为精确的带隙, 我们又利用 HSE06 杂化泛函计算了三种  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格的能带结构, 如图 6.3(c) 所示。很明显, HSE06 泛函得到的三种超晶格的带隙值比 PBE 得到的要大, 具体数值也被列在表 6.1 中。但是, 除了带隙值增大这一点之外, 能带结构没有其他明显的不同, 价带顶和导带底仍然位于 K 点, 显示直接带隙的特性。因此, 考虑到 HSE06 杂化泛函计算时的极其耗时性, 同时为了和以前的 PBE 结果进行比较, 在下面的研究中我们不再使用 HSE06 泛函, 而使用 PBE, 除非特别说明。况且, 在研究应力对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格电子结构的调控时, PBE 低估带隙并不会影响带隙变化的整体趋势。

以前对二维 TMDCs 竖直异质结和超晶格的研究表明它们都是 II 类能带排列<sup>[21]</sup>, 那么  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格的情况如何呢? 也会是 II 类能带排列吗? 为了回答这两个问题, 我们计算了  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格价带顶和导带底的电荷密度分布, 如图 6.4 所示。可以看出三种超晶格体系的电子和空穴均被限制在  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MX}_2$  两种材料中, 说明它们都不是 II 类能带排列, 与竖直方向的超晶格不同。图 6.4 同时也表明价带顶和导带底主要由金属原子 Mo 和 W 贡献, 这点和下面电子能态密度的研究结果一致。

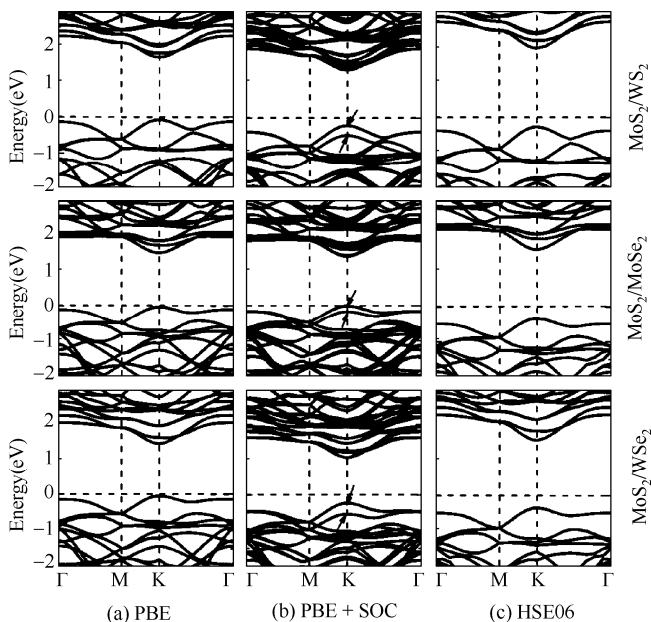


图 6.3 不同泛函计算下的三种面内超晶格的能带结构

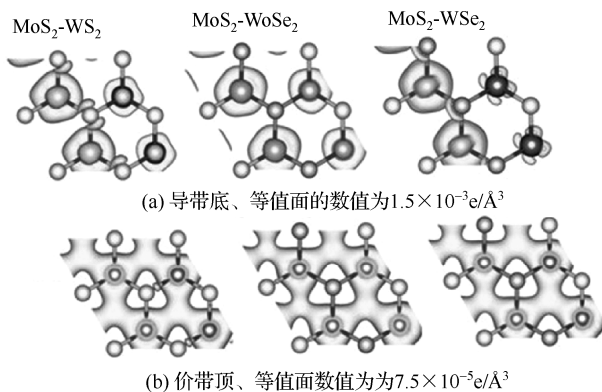


图 6.4 超晶格的电荷密度分布

## 6.5 面内双轴应力对超晶格电子性质的调控

下面我们研究机械应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格电子结构的调控作用，主要考虑面内双轴应力，包括张应力和压应力。应力通过同等改变面内晶格常数  $a$  和  $b$  来实现，同时在  $c$  方向上优化结构。应变定义为  $\varepsilon = (a_0 - a)/a_0$ ，其中  $a_0$  和  $a$  分别为平衡状态与应力作用下的晶格参数。我们计算了应力作用下的电子结构，图 6.5 所示为三种超晶格的能隙随应变的变化，其中横轴表示应变，正值和负值分别表示张应变和压应变，图中不同颜色的区域用“M”、“I”、“D”表示，分别表示在相应的应变下，超晶格为金属、间接带隙半导体和直接带隙半导体的性质。从中可以看出，张应力和压应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格的电子结构都有显著影响，而且它们对三种体系能带结构的影响具有相似性。

在张应力作用下，三种超晶格的能隙都单调递减，最后都减小为零，即变为金属的性质。而且，三种体系能隙减小的快慢差不多，因此， $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系由于在平衡状态具有较大的带隙，半导体转变为金属时的临界应变相对稍大，为 11%。 $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  体系的能隙大小差不多，半导体转变为金属的临界应变都为 10%。在压应力的作用下， $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格的能隙变化看上去和张应力作用时相似，但是我们发现在压应变比较小时，能隙的变化和张应力作用时相反，能隙值随着应变的增大而增大，而当压应变继续增大时，能隙又单调减小直至为零，超晶格变成金属性质。 $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系半导体转变为金属时的临界压应变为 16%， $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  体系半导体转变为金属时的临界压应变均为 14%。除了从半导体过渡成金属外，应力作用下，能带结构变化的另一显著特征是发生了直接带隙到间接带隙的转变。三种超晶格的直接带隙特征都只能保持在一定的应变范围内， $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$ 、 $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  体系分别在应变为  $-6\%\sim 0.4\%$ 、 $-4\%\sim 0.5\%$ 、 $-2\%\sim 0.5\%$  的范围内保持直接带隙的特性。以前的报道曾指出单层  $\text{MoS}_2$  在应变为  $-1.3\%\sim 0.3\%$  的范围内为直接带隙<sup>[38]</sup>。 $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格具有直接带隙特征的应变范围则要比单层  $\text{MoS}_2$  大得多，这对于二维 TMDCs 材料在光电子器件方面的应用非常有帮助。以前的工作也曾表明面内压应力也能在一定范围内调控二维 TMDCs 竖直异质结的直接带隙， $\text{MoS}_2\text{-MoSe}_2$  和  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  异质结可以在  $-3\%\sim 1\%$  和  $-3.5\%\sim 0\%$  的应变范围内保持直接带隙，但是任何应力都不能调控  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  异质结出现直接带隙<sup>[21]</sup>。在这里需要指出的是，当对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格施加的应力比较大时（应变超过 14%或者-18%），三种超晶格的结构也应该是稳定没有被破坏的。这是因为以前曾有报道证实单层  $\text{MoS}_2$  可以承受约 25%的形变<sup>[39]</sup>，而  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格和单层  $\text{MoS}_2$  结构的相似性使我们相信  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格的弹性足以承受我们研究过程中的不到 20% 的应变。

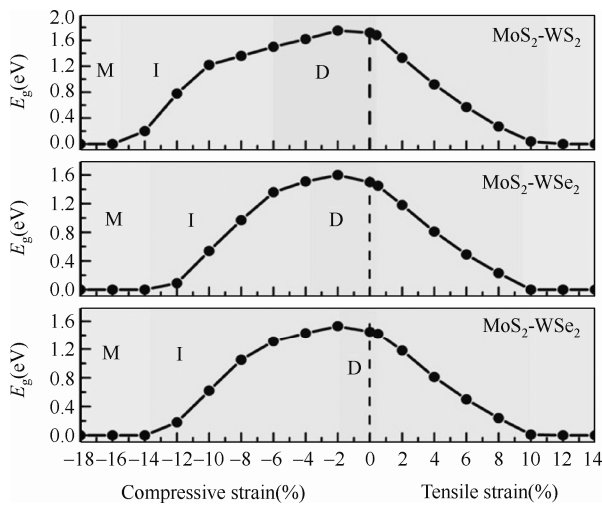


图 6.5 三种超晶格的带隙值随面内张应变和压应变的变化曲线，其中正值表示张应变，负值表示压应变，“D”、“I”、“M”分别表示直接、间接和金属性质

上一小节中提到，SOC 对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格的能带结构有明显的影响，这里我



们又以 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 体系为例, 计算了不考虑 SOC (PBE) 和考虑 SOC 效应 (PBE+SOC) 时, 超晶格的带隙随应变的变化, 如图 6.6 所示, 图中横轴为应变, 负值表示压应变、正值表示张应变, 酒红色、红色和蓝色部分分别代表金属、间接带隙和直接带隙半导体特性。比较 PBE 和 PBE+SOC 的结果可以看出, 两种泛函下超晶格带隙的变化趋势基本相同, 所以下面详细分析应力作用下能带结构和电子态密度的变化时, 采用 PBE 的方法也是合理的。

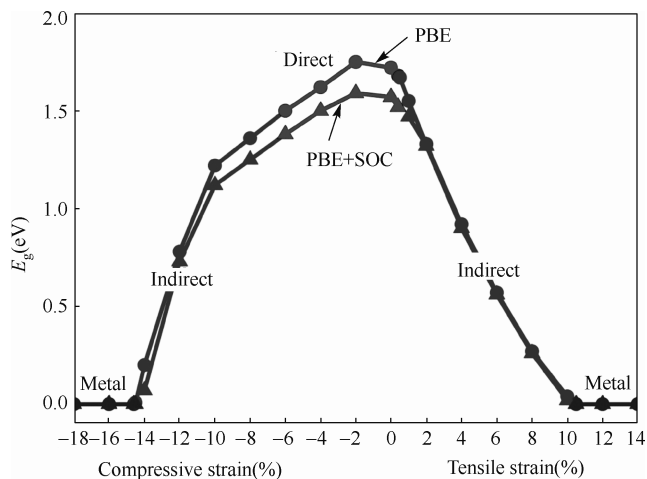


图 6.6 PBE 和 PBE+SOC 计算下的 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 超晶格的带隙值随应变的变化, 其中酒红色、红色和蓝色部分分别代表金属、间接带隙和直接带隙半导体性质

为了深入分析面内应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格电子结构的影响, 我们研究了其能带结构和电子分波能带密度 (PDOS) 随所加应力的变化, 并讨论了主要结果。为了简单起见同时又不失一般性, 我们选取 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 体系作为例子进行详细分析。图 6.7 描述了无应力和面内张应力作用下 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 超晶格的能带结构和分波能态密度。可以看出, 在平衡状态下, MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 超晶格的带隙主要由金属原子 Mo 和 W 的 4d 轨道贡献, 这点与单层 TMDCs 半导体材料相同<sup>[40]</sup>。张应力作用下能带结构的变化主要发生在布里渊区的  $\Gamma$  点和 K 点附近: K 点附近的价带和导带都逐渐下移,  $\Gamma$  点的价带顶稍微上升, 这样的变化导致了带隙的减小。对 PDOS 的详细分析表明, K 点的导带底和  $\Gamma$  点的价带顶主要来自于 Mo 和 W 的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道及 S 原子的  $p_z$  轨道贡献。在张应力作用下, 原子间的相对位置发生变化, 那么不同的原子轨道间的重叠将导致能态的改变。以前的研究工作也表明当层状 MoS<sub>2</sub> 的层间距和层数发生变化时, 其能带结构具有类似的变化趋势, 但是仅垂直于膜方向的 S 原子  $3p_z$  和 Mo 原子  $4d_z$  轨道重叠的变化导致导带底和价带顶的移动<sup>[41]</sup>。我们的面内超晶格施加拉应力时, 原子的相对位置不仅在面内而且在垂直面的方向上都有变化, 为此能带的变化则要复杂得多, 不仅  $\Gamma$  点价带顶和 K 点的导带底发生变化, 位于 K 点和 M 点附近的价带也发生改变, 这些地方的价带都明显地下移。分波态密度也显示出在拉应力作用下, 导带底和价带顶的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道都逐渐移向费米能级, 而且  $d_{z^2}$  轨道移动得最快, 在应力作用下, 面内超晶格的带隙基本

由  $d_{z^2}$  轨道决定。当应变超过 10% 时， $d_{z^2}$  穿过费米能级，半导体面内超晶格变成金属。由此可见张应力作用下带隙的变化主要由金属原子决定，为此三种面内超晶格体系能带结构的变化具有相似性，而  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系因具有较大的平衡带隙，半导体转变为金属的临界应力也较大。

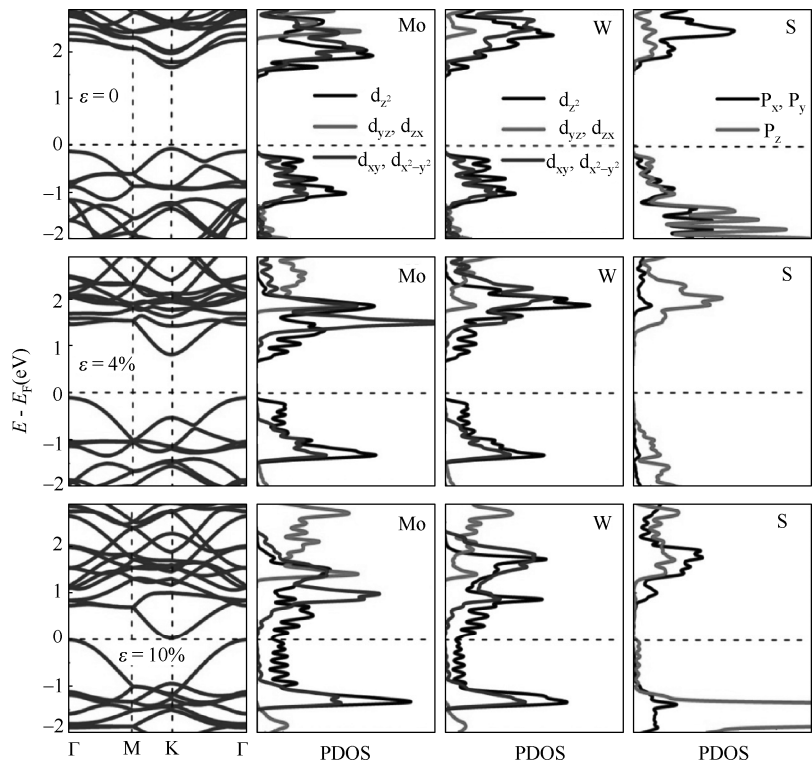


图 6.7  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系在不同张应变下的能带结构和 Mo、W、S 原子的能态密度

我们也发现比较小的张应力（应变不超过 0.5%）就使三种面内超晶格失去直接带隙的特性，这是因为在平衡状态下， $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格价带在  $\Gamma$  点和 K 点之间的能量差别就很小，很小的张应力引起的电子能态的变化就足以使价带顶从  $\Gamma$  点变到 K 点，超晶格从而变为 K- $\Gamma$  点间的间接带隙半导体。

类似于张应力，压应力也对  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  面内超晶格的电子结构有显著影响，而且在压应力作用下， $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  超晶格的能带结构的变化稍有不同。当压应变比较小（不超过 2%）时，随着应力的增大， $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  的带隙不是减小而是增大。但是当应变继续增大到 4% 以后，带隙的变化就与张应力作用下完全相同了：带隙逐渐减小最后为零，面内超晶格变为金属性，而且  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系具有相对较大的临界应变。

压应力作用下  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  体系能带结构和分波能态密度（PDOS）的变化总结在图 6.8 中。可以看出能带结构的变化主要发生在 K 点和  $\Gamma$  点附近：K 点的导带和价带逐渐下降， $\Gamma$  点的价带先下降后上升，当应力比较大时，K 点的价带也逐渐下降。实际上，当压应变小于 2% 时，K 点的导带底上升了一些，从而导致了带隙的增大。随着压应变

的进一步增大, K 点的导带又逐渐下降, 而且比导带变化得快, 所以又导致了带隙的减小。然而, 当压应变大于 10% 后, K 点导带的降低和  $\Gamma$  点价带的上升是带隙减小的主因。对 PDOS 的分析表明 K 点的导带主要由金属原子 Mo 和 W 的  $d_{xy}-d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道构成。随着压应力的增大, 由于原子间相对位置的变化, 面内原子的贡献会变得越来越重要。当压应变达到 6% 时, 导带底不再位于 K 点, 而价带顶仍然位于 K 点, 面内超晶格也就不再是直接带隙的特性。当应变达到 16% 以后, 面内轨道  $p_x$ 、 $p_y$  和  $d_{xy}-d_{x^2-y^2}$  间的重叠很强, 和  $d_{z^2}$  轨道一样都穿过了费米能级, 对应的能带图上  $\Gamma$  点的价带和 K 点附近的导带都穿过费米能级, MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 则变为金属性。由此也可知, 压应力调控 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 面内超晶格为金属性的物理机制与张应力有所不同。

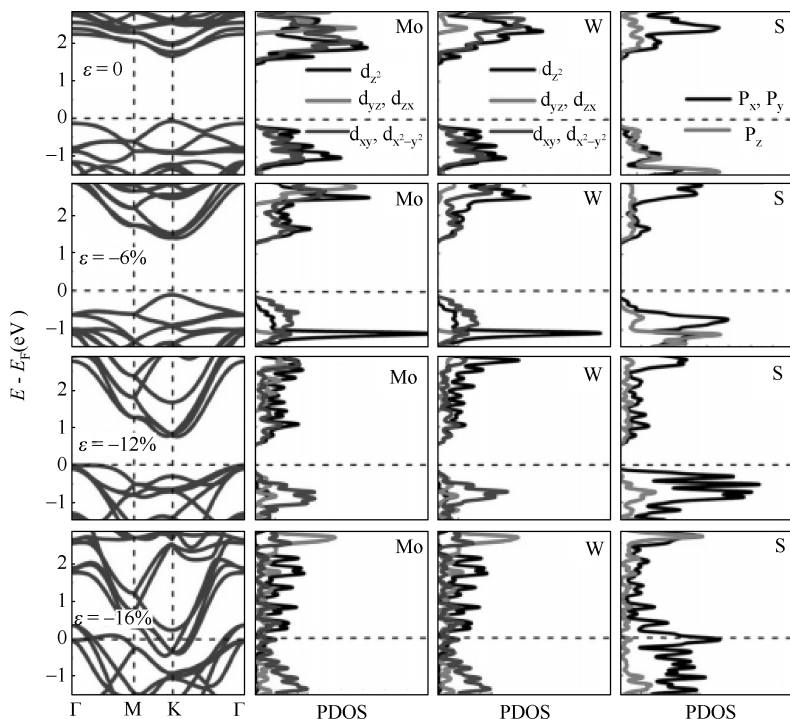


图 6.8 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 体系在不同压应变下的能带结构和 Mo、W、S 原子的能态密度

## 6.6 本章小结

本章主要利用第一性原理计算的方法研究了 TMDCs 材料三种面内超晶格 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 的几何和电子结构。结果表明, 这三种面内超晶格体系在热力学上都是稳定的结构, 能带结构类似于单层半导体 TMDCs, 均表现为直接带隙的半导体特性。我们还研究了面内双轴应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 电子结构的影响, 发现直接带隙可以在比较大的范围内被应力所调控, MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>-MoSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> 体系分别在 -6%~0.4%、-4%~0.5%、-2%~0.5% 的应变范围内保持直接带隙。面内张应力和压应力对 MoS<sub>2</sub>-MX<sub>2</sub> 电子结构的影响具

有相似性：带隙都会随着应力的增大而减小，当应力足够大时，带隙闭合半导体超晶格转变成金属。但是压应力和张应力调控  $\text{MoS}_2\text{-MX}_2$  成金属的物理机制稍有不同：张应力作用下  $d_{z^2}$  轨道向费米能级的移动引起带隙的闭合，而压应力作用下不仅  $d_{z^2}$  轨道，面内原子轨道的重叠也是带隙闭合的原因。带隙的变化主要由金属原子决定，所以三种体系能隙的变化具有相似性，而且  $\text{MoS}_2\text{-WSe}_2$  体系需要更大的应力从半导体转变为金属。本章的研究对扩展二维 TMDCs 的应用提供了理论基础，为设计纳米电子光电子器件提供了新视角。

## 参 考 文 献

- [1] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer  $\text{MoS}_2$  transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147-150.
- [2] Y. Yoon, K. Ganapathi, S. Salahuddin, How good can monolayer  $\text{MoS}_2$  transistors be? *Nano Lett.* 11 (2011) 3768-3773.
- [3] D. J. Late, Y.-K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S. N. Shirodkar, J. Luo, A. Yan, D. Charles, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, Sensing behavior of atomically thin-layered  $\text{MoS}_2$  transistors, *ACS Nano* 7 (2013) 4879-4891.
- [4] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Yan, K. Sun, Synthesis of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoO}_2$  for their applications in  $\text{H}_2$  generation and lithium ion batteries: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013) 43501-43512.
- [5] K. Xu, Z. Wang, X. Du, M. Safdar, C. Jiang, J. He, Atomic-layer triangular  $\text{WSe}_2$  sheets: synthesis and layer-dependent photoluminescence property, *Nanotechnology* 24 (2013) 465705-465705.
- [6] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263-275.
- [7] S. Bhattacharyya, A. K. Singh, Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 075454.
- [8] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, Jr., S. T. Pantelides, K. I. Bolotin, Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer  $\text{MoS}_2$ , *Nano Lett.* 13 (2013) 3626-3630.
- [9] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, E. Towe, Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 205325.
- [10] H. P. Komsa, A. V. Krashennnikov, Two-dimensional transition metal dichalcogenides alloys: stability and electronic properties, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 3652-3656.
- [11] H. P. Komsa, J. Kotakoski, S. Kurasch, O. Lehtinen, U. Kaiser, A. V. Krashennnikov, Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: defect production and doping, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 035503.
- [12] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419-425.
- [13] Q. S. Zeng, H. Wang, W. Fu, Y. J. Gong, W. Zhou, P. M. Ajayan, J. Lou, Z. Liu, Band engineering for novel two-dimensional atomic layers, *Small* 11 (2014) 1868-1884.

- [14] B. Amin, N. Singh, U. Schwingenschlögl, Heterostructures of transition metal dichalcogenides, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 075439.
- [15] Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye, Y. Iwasa, Electrically switchable chiral light-emitting transistor, *Science* 344 (2014) 725-728.
- [16] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y. J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. N. Castro, K. S. Novoselov, Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films, *Science* 340 (2013) 1311-1314.
- [17] M.-H. Chiu, M. Y. Li, W. Zhang, W. T. Hsu, W. H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, L. J. Li, Spectroscopic signatures for interlayer coupling in MoS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> van der Waals stacking, *ACS Nano* 8 (2014) 9649-9656.
- [18] Y. J. Gong, J. H. Lin, X. L. Wang, G. Shi, S. D. Lei, Z. Lin, X. L. Zou, G. L. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B. K. Tay, J. Lou, S. T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, P. M. Ajayan, Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> nonolayers, *Nat. Mater.* 13 (2014) 1135-1142.
- [19] K. Kośmider and J. Fernández-Rossier, Electronic properties of the MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> heterojunction, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 075451.
- [20] L. Z. Kou, T. Frauenheim, C. F. Chen, Nanoscale Multilayer Transition-Metal Dichalcogenide Heterostructures: Band Gap Modulation by Interfacial Strain and Spontaneous Polarization, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1730-1736.
- [21] X. Y. Su, W. W. Ju, R. Z. Zhang, C. F. Guo, J. M. Zheng, Y. L. Yong, X. H. Li, Bandgap engineering of MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> (MX<sub>2</sub> = WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>) heterobilayers subjected to biaxial strain and normal compressive strain, *RSC Adv.* 6 (2016) 18319-18325.
- [22] N. Lu, H. Y. Guo, L. Li, J. Dai, L. Wang, W. N. Mei, X. J. Wu, X. C. Zeng, MoS<sub>2</sub>/MX<sub>2</sub> heterobilayers: bandgap engineering via tensile strain or external electrical field, *Nanoscale* 6 (2014) 2879-2886.
- [23] X. Y. Su, R. Z. Zhang, C. F. Guo, M. Guo, Z. Y. Ren, Quantum wells formed in transition-metal dichalcogenide nanosheet-superlattices: stability and electronic structures from first principles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1393-1398.
- [24] Y. F. Chen, J. Y. Xi, D. O. Dumcenco, Z. Liu, K. Suenaga, D. Wang, Z. G. Shuai, Y. S. Huang, L. M. Xie, Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys, *ACS Nano* 7 (2013) 4610-4616.
- [25] S. Tongay, D. S. Narang, J. Kang, W. Fan, C. Ko, A. V. Luce, K. X. Wang, J. Suh, K. D. Patel, V. M. Pathak, J. B. Li, J. Q. Wu, Two-dimensional semiconductor alloys: monolayer Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 012101.
- [26] Choi S. M., Jhi S. H., Son Y. W., Controlling energy gap of bilayer graphene by strain, *Nano Lett.* 10 (2010) 3486-3489.
- [27] Gui G., Li J., Zhong J., Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations,

*Phys. Rev. B* 78 (2008).

- [28] Farjam M., Raffii-Tabar H., Comment on “Band structure engineering of graphene by strain: First-principles calculations”, *Phys. Rev. B* 80 (2009).
- [29] P.E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [30] G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [31] G. Kresse, D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [33] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [34] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207.
- [35] S. D. Guo, Spin-orbit and strain effect on power factor in monolayer MoS<sub>2</sub>, *Comput. Mater. Sci.* 123 (2016) 8-13.
- [36] S. D. Guo, J. L. Wang, Spin-orbital coupling effect on power factor in semiconducting transition-metal dichalcogenide monolayers, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 095011.
- [37] S. D. Guo, Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer PtSe<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 9366-9374.
- [38] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, In G. Kim, J. D. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te), *Phys. Rev. B* 85 (2012) 033305.
- [39] R. C. Cooper, C. Lee, C. A. Marianetti, X. D. Wei, J. Hone, J. W. Kysar, Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 035423.
- [40] P. Johari, V. B. Shenoy, Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains, *ACS Nano* 6 (2012) 5449-5456.
- [41] Li T., Galli G., Electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16192-16196.

# 第 7 章 SiO<sub>2</sub> 衬底对单层 MoS<sub>2</sub> 电子性质的影响

## 7.1 引言

前面几章我们主要研究的是孤立二维 TMDCs 材料及自组装 TMDCs 杂化体系的电子性质及调控，还有一个问题是，当二维 TMDs 原子薄膜应用于半导体工程的过程中，其他与其接触的材料与薄膜间势必存在相互作用，进而影响其结构等性质。例如，由于界面张应力的作用，放置在 Si 衬底上的 Ge 的带隙会变大<sup>[1]</sup>。ZnO 的结构、电子结构、光学性质等也会被衬底所改变<sup>[2]</sup>。当石墨烯吸附在 HfO<sub>2</sub> (111) 表面时，由于界面间的相互作用，石墨烯会打开一定的带隙<sup>[3]</sup>。可以看出，绝缘衬底对纳米薄膜的电子性质有着至关重要的影响，而在半导体纳米膜应用于纳米电子和光电子器件的过程中，控制其带隙是很重要的。关于石墨烯与绝缘衬底界面特性的研究就有不少报道<sup>[4~12]</sup>。那么无论是从深入认识这种二维体系的物理特性的角度，还是从实际应用的角度来说，研究 TMDs 原子薄膜与其他材料的界面特性都显得颇为必要。

在电子器件的构造和物理特性的测试实验中，SiO<sub>2</sub> 是一种广泛应用的绝缘衬底<sup>[13~14]</sup>。例如，在 SiO<sub>2</sub> 衬底的作用下，石墨烯可以打开带隙，从而显示出半导体的特性<sup>[11]</sup>，然而 H 原子钝化 SiO<sub>2</sub> 表面又可以使石墨烯打开的带隙消失<sup>[5]</sup>。因此，研究二维 TMDCs 材料和 SiO<sub>2</sub> 间的相互作用及 TMDCs 本征电子性质的变化具有重要意义。本章我们选取 TMDCs 材料的典型代表 MoS<sub>2</sub> 为对象，研究 SiO<sub>2</sub> 衬底对单层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜电子结构的影响。

## 7.2 计算模型和方法

### 7.2.1 计算模型

图 7.1 所示为单层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜置于 SiO<sub>2</sub> 表面的结构图形，其中图 7.1(a)和(b)分别为其侧视图和俯视图。类似于以前的研究<sup>[11]</sup>，我们选取 O 原子裸露的 SiO<sub>2</sub> (0001) 面作为衬底表面，O 原子表面与 Si 原子表面相比具有更好的稳定性。为了进一步比较研究结果，我们还考虑了 SiO<sub>2</sub> 表面重构的情况。衬底中包含 9 层 Si 原子，下表面的 Si 被 H 原子钝化。模型中设置 15Å 的真空层，以避免相邻周期性晶格间存在相互作用。

在构建计算模型前，我们对单层 MoS<sub>2</sub> 和衬底 SiO<sub>2</sub> 进行了结构优化，得到单层 MoS<sub>2</sub> 和衬底 SiO<sub>2</sub> 的优化晶格参数分别为  $a = 3.121\text{\AA}$  和  $a = 4.844\text{\AA}$ 。为此，我们选取 3×3 的 MoS<sub>2</sub> 纳米膜与 2×2 的 SiO<sub>2</sub> 构建界面模型。以前的研究表明单层 MoS<sub>2</sub> 的电子性质特别

是直接带隙半导体的特性对应力的反应比较敏感。因此，为了避免  $\text{MoS}_2$  晶格畸变产生的应力对其电子结构的影响，我们选取让衬底  $\text{SiO}_2$  产生晶格畸变来匹配  $\text{MoS}_2$  的晶格，它们间的晶格失配率则为 3.36%。

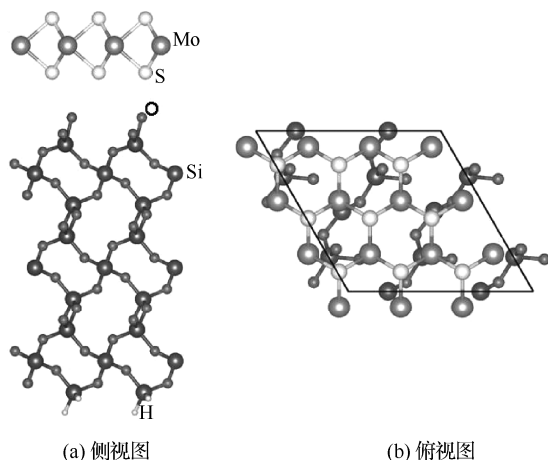


图 7.1 单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜置于  $\text{SiO}_2$  表面的结构图形

## 7.2.2 计算方法

本章所涉及的所有几何结构的优化和电子结构特性的计算均采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 VASP 软件包<sup>[15~17]</sup>，采用投影扩充波（PAW）赝势描述电子和离子间的相互作用<sup>[18]</sup>，电子间的交换关联作用则采用 LDA 交换关联势来处理<sup>[19]</sup>。Se 的 4s 4p，Mo 的 4d 5s，O 的 2s 2p 和 Si 的 3s 3p 电子被作为价电子。布里渊区 K 点的取样采用 Monkhorst-Pack（MP）方法<sup>[20]</sup>。为了和 LDA 的结果进行对比，我们又利用 DFT-D2 的方法<sup>[21]</sup>考虑了  $\text{MoS}_2$  和  $\text{SiO}_2$  衬底间的范德华力作用。对于所有的计算，平面波截断能均取 400eV。结构弛豫采用共轭梯度运算方法，离子运动收敛精度为 0.01eV/Å。电子受力计算自洽收敛精度为  $10^{-5}$ eV。态密度计算采用修正的四面体方法，K 点网格取样采用较为密集的  $9 \times 9 \times 1$ ，以确保得到精确的电荷密度和态密度。

## 7.3 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 结构的稳定性

为叙述方便，将单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜置放于衬底  $\text{SiO}_2$  表面的体系用  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  来表示，我们首先确定  $\text{MoS}_2$  层和  $\text{SiO}_2$  衬底间最稳定的相对位置，所利用的方法为：固定  $\text{SiO}_2$  衬底的位置，然后在水平方向和竖直方向上移动  $\text{MoS}_2$  层，每移动一步都计算  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的总能量，总能量最低时所对应的  $\text{MoS}_2$  层的位置就是它和  $\text{SiO}_2$  衬底间最稳定的相对位置。我们计算的结果如图 7.2 所示，其中不同颜色的曲线代表  $\text{MoS}_2$  层吸附于  $\text{SiO}_2$  表面的不同位置。从中可以看出，相对于层间距  $d$ （即  $\text{MoS}_2$  层中下面一层 S 原子和  $\text{SiO}_2$  表面中最上面一层 O 原子间的竖直距离）， $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的总能量对吸附位置极其不敏



感, 这与石墨烯吸附于 SiO<sub>2</sub> 衬底上的情况比较相似。因此, 我们可以认为 MoS<sub>2</sub> 吸附于 SiO<sub>2</sub> 衬底上的相对位置由层间距决定, 图 7.1 所描述的结构可以作为最稳定吸附位置的代表。从图 7.2 中还可以看出, 当层间距  $d=2.60\text{\AA}$  时, 所有的吸附位置中, MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的能量都是最低的, 而且对应的最低能量值几乎相同。也就是说, MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 表面见的平衡距离就是  $2.60\text{\AA}$ , 该距离大于 SO<sub>2</sub> 和 SO 中 S-O 键长 (分别为  $1.43\text{\AA}$  和  $1.48\text{\AA}$ ), 这也就意味着 MoS<sub>2</sub> 单层膜与 SiO<sub>2</sub> 表面间没有强的化学键形成, 那么 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 衬底之间就不会有共价键的强相互作用, 它们之间的相互作用应该比较弱, 下面进一步分析。

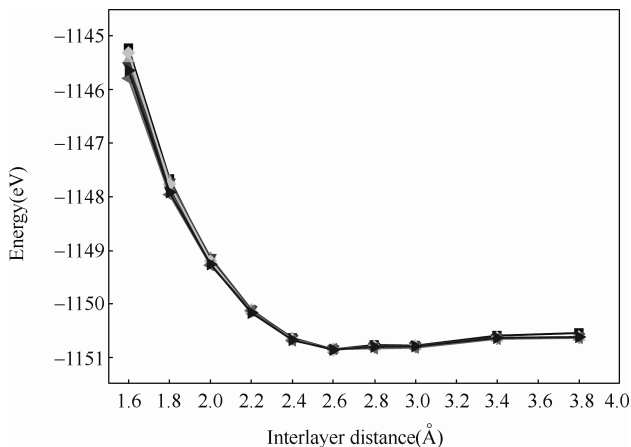


图 7.2 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的总能量随层间距及吸附位置的变化曲线, 其中不同的颜色代表不同的吸附位置

然后我们进一步判断了 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 结构的热力学稳定性。稳定性和三种能量有关: 应变能、黏合能和结合能, 后者为 MoS<sub>2</sub> 层吸附于 SiO<sub>2</sub> 表面形成新的杂化体系 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 时所释放的能量, 且为前两者之和。应变能  $E_{\text{strain}}$  和黏合能  $E_{\text{ad}}$  可以分别通过下面两式来计算:

$$E_{\text{strain}} = (E_{\text{MoS}_2} + E_{\text{SiO}_2}) - (E'_{\text{MoS}_2} + E'_{\text{SiO}_2})$$

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{MoS}_2/\text{SiO}_2} - (E_{\text{MoS}_2} + E_{\text{SiO}_2})$$

所以结合能  $E_b$  为

$$E_b = E_{\text{MoS}_2/\text{SiO}_2} - (E'_{\text{MoS}_2} + E'_{\text{SiO}_2})$$

式中,  $E_{\text{MoS}_2/\text{SiO}_2}$ 、 $E_{\text{MoS}_2}$  和  $E_{\text{SiO}_2}$  分别为 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系、与 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 结构具有相同晶格参数  $a$  的 MoS<sub>2</sub> 单层膜和衬底 SiO<sub>2</sub> 的能量,  $E'_{\text{MoS}_2}$  和  $E'_{\text{SiO}_2}$  分别为孤立的 MoS<sub>2</sub> 单层膜和 SiO<sub>2</sub> 的能量。应变能、黏合能和结合能的计算结果分别为  $0.454\text{eV/unit-cell}$ 、 $-0.487\text{eV/unit-cell}$  和  $-0.033\text{eV/unit-cell}$ 。由于 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 间存在晶格失配, 在构建模型过程中 SiO<sub>2</sub> 发生形变, 应变能为正, 但是其数值小于黏合能的数值, 而且黏合能为负, 可以补偿正的应变能, 结果使结合能为负, 因此 MoS<sub>2</sub> 单层置于 SiO<sub>2</sub>(0001)表面的结构在热力学上是稳定的。

### 7.4 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的电子结构

我们首先根据 LDA 的方法计算了 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的电子结构，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的总能态密度与体系中 MoS<sub>2</sub> 单层膜的能态密度被列在图 7.3(a)中，可以看出 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系仍为半导体，其中 MoS<sub>2</sub> 单层膜的带隙完全落在 SiO<sub>2</sub> 的带隙中，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的价带顶和导带底都来自于 MoS<sub>2</sub> 的贡献。因此，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 半导体的能隙值即为其 MoS<sub>2</sub> 组分的能隙值。我们算得其能隙值为 1.76eV，仅比与我们算得的孤立单层 MoS<sub>2</sub> 的能隙 1.84eV 小 0.08eV，可以说衬底 SiO<sub>2</sub> 几乎没有影响到 MoS<sub>2</sub> 单层膜带隙的大小。自由状态 MoS<sub>2</sub> 单层的电子能态密度也被列在图 7.3(b)中。比较图 7.3(a)和(b)可以看出，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 杂化体系中 MoS<sub>2</sub> 的电子能态密度几乎没有什么变化，说明 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的电子能态密度应该是自由状态下的 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的能态密度的直接叠加，这也意味着 SiO<sub>2</sub> 衬底对 MoS<sub>2</sub> 层的作用非常小。由于 LDA 不能很好地处理范德华力作用，我们又用 DFT-D2 的方法计算了电子结构，相应的电子能态密度也被描述在图 7.3(c)中。从中可以看出，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系与体系中 MoS<sub>2</sub> 层的电子能态密度均和 LDA 给出的结果一致，这一点与之前的工作 LDA 和 LDA+vdW 给出相同的结论相似。因此，MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的电子结构应该对范德华力不敏感。我们也计算了包括范德华力因素时的体系结合能，结果是-0.968eV，比 LDA 给出的结果要大得多，说明范德华力在 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系中的作用不可被忽视，它应该就是结合 MoS<sub>2</sub> 层和 SiO<sub>2</sub> 衬底间的相互作用。从图 7.3(a)中还可以看出，SiO<sub>2</sub> 衬底的导带底和价带顶应该分别位于 MoS<sub>2</sub> 导带底和价带顶之外约 2.6eV 和 1.5eV 的位置，这两个能量间距都比较大，意味着 MoS<sub>2</sub> 层和 SiO<sub>2</sub> 衬底表面应该不会产生电荷转移，下面给出详细分析，做进一步验证。

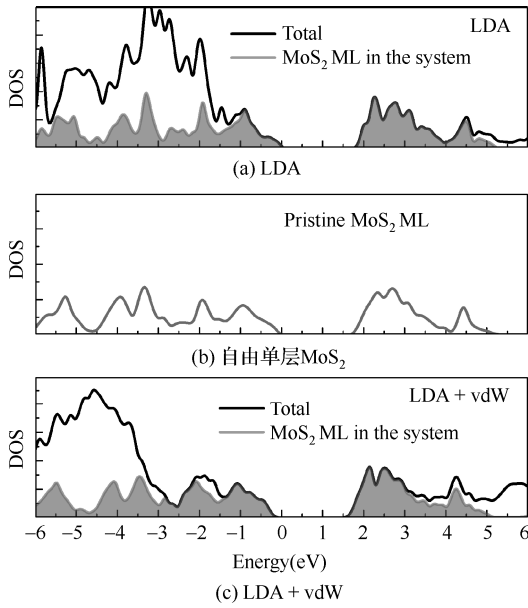


图 7.3 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的总能态密度及体系中 MoS<sub>2</sub> 单层的能态密度

图 7.4 所示为 LDA 和 LDA+vdW 计算的 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的能带结构, 可以看出两种情况下的能带结构极为相似, 能隙大小几乎一样, 导带底和价带顶都位于布里渊区的  $\Gamma$  点, 即为直接带隙的半导体。LDA 和 LDA+vdW 计算能带结构的一致性与图 7.4 描述的电子能态密度的一致性是完全符合的。

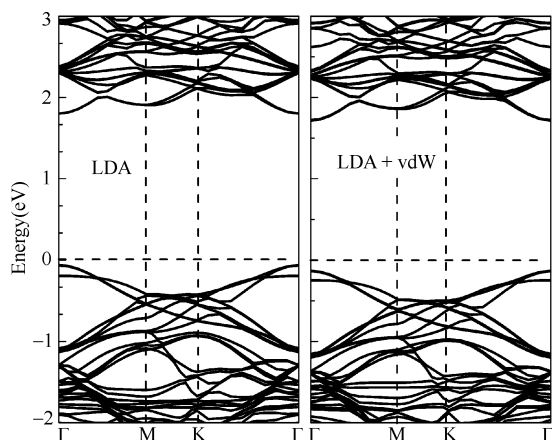


图 7.4 LDA 和 LDA+vdW 计算的能带结构

为了进一步分析衬底 SiO<sub>2</sub> 表面与单层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜间的相互作用, 同时也为了证实上面的猜想, 我们计算了它们之间的电荷转移。电荷差分密度由下式计算:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{SL}} - \rho_{\text{MoS}_2} - \rho_{\text{SiO}_2}$$

式中,  $\rho_{\text{SL}}$ 、 $\rho_{\text{MoS}_2}$ 、 $\rho_{\text{SiO}_2}$  分别为 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的电荷密度、与 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系具有相同的面内晶格常数的 MoS<sub>2</sub> 单层和 SiO<sub>2</sub> 的电荷密度。计算结果如图 7.5 所示, 这里主要关心 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 界面处的电荷转移情况, 为了使图形看起来美观, 我们仅显示出 SiO<sub>2</sub> 表面处三层 Si 原子, 下面 6 层没有显示, 当然这些区域的电荷密度分布是没有发生变化的。图 7.5 显示衬底表面 O 原子周围有少量电荷, 但是因为等值面的数值太小, 只有  $1 \times 10^{-6} \text{ e}/\text{\AA}^3$ , 所以可以说 SiO<sub>2</sub> 表面与单层 MoS<sub>2</sub> 纳米膜间几乎没有产生电荷转移, 再次表明它们之间的结合很弱, 应该是长程的范德华力, 这也与实验结果 MoS<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 衬底间的相互作用可以忽略<sup>[22]</sup>相一致。

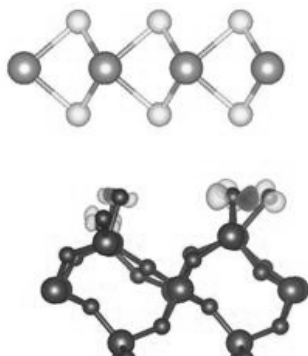


图 7.5 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 体系的电荷差分密度

以上研究的是  $\text{SiO}_2$  的表面为直接剥离的情况，为了进一步深入研究  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的界面特性，我们又考虑了  $\text{SiO}_2$  表面发生了重构的情况，仍然选取  $\text{O}$  原子作为表面最上层的原子。构建模型时先对  $\text{SiO}_2$  衬底进行分子动力学模拟，使其表面发生重构，然后再将  $\text{MoS}_2$  层置于其表面上方，结构模型如图 7.6(a)所示。当  $\text{SiO}_2$  表面发生重构时，表面形成典型的六圆环结构，如图 7.6(b)所示。我们计算得到此时  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的平衡的层间距  $d_0$  为  $2.8\text{\AA}$ ，比上述直接剥离的  $\text{SiO}_2$  表面的  $2.6\text{\AA}$  稍大。利用  $\text{LDA}+\text{vdW}$  的方法计算了电子结构，体系总电子能态密度及体系中  $\text{MoS}_2$  成分的电子能态密度如图 7.6(c)所示。可以看出类似于直接剥离的  $\text{SiO}_2$  表面的情况图 7.3(a)和图 7.3(c)， $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系为半导体特性，价带和导带依然来自于  $\text{MoS}_2$  层，体系总的电子能态密度是  $\text{MoS}_2$  层和  $\text{SiO}_2$  衬底两种成分的电子能态密度的直接叠加。所以当  $\text{SiO}_2$  的表面发生重构时，衬底对  $\text{MoS}_2$  的影响依然是非常小的，与上面的情况相类似。

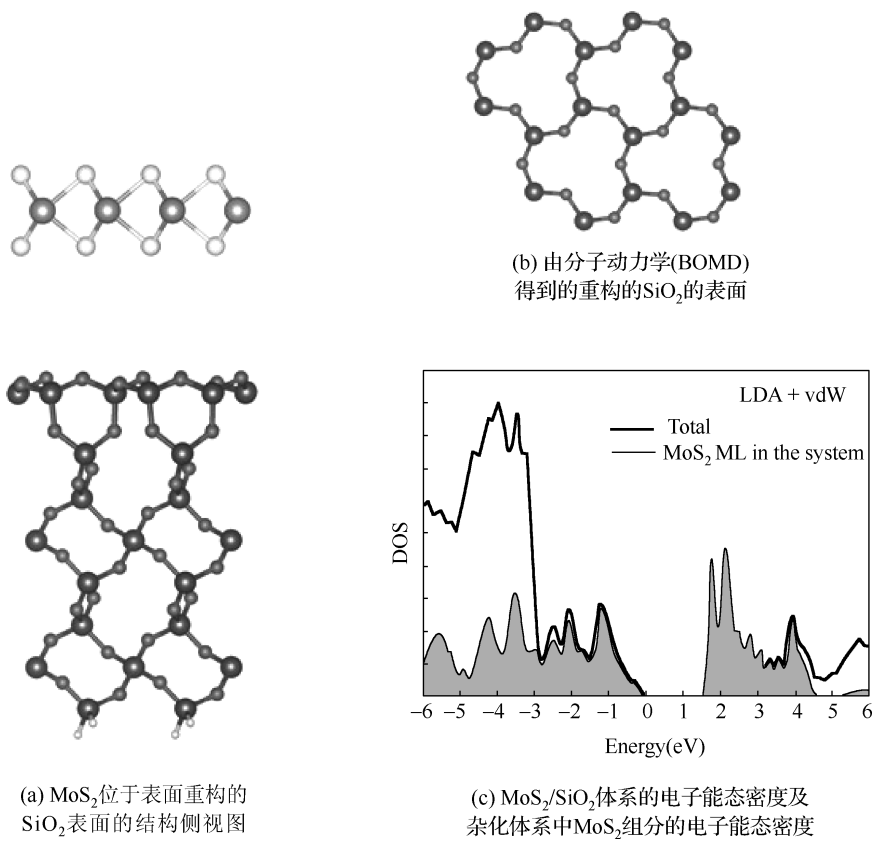
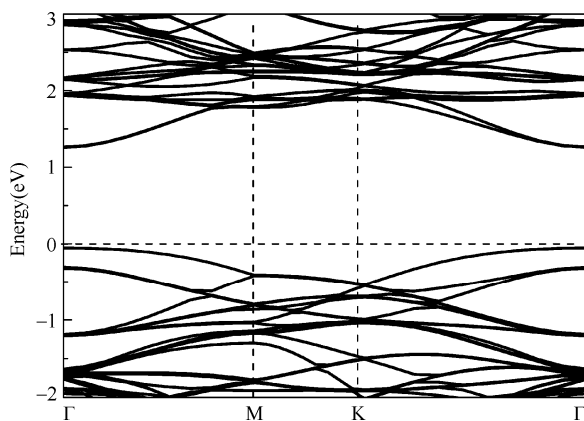


图 7.6  $\text{SiO}_2$  衬底表面发生重构的情况

图 7.7 所示为  $\text{SiO}_2$  表面发生重构时  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的能带结构，可以看出价带顶和导带底依然位于布里渊区的  $\Gamma$  点，为直接带隙的半导体，与上述直接剥离的  $\text{SiO}_2$  表面的情况相同。比较图 7.4，在  $\text{SiO}_2$  表面发生重构时， $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的带隙稍小。

图 7.7 衬底  $\text{SiO}_2$  表面重构的  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  体系的能带结构

## 7.5 本章小结

本章主要研究了单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜置于  $\text{SiO}_2$  衬底上的几何和电子结构，选取 O 原子裸露的  $\text{SiO}_2$  (0001) 面作为衬底表面。计算结果表明单层  $\text{MoS}_2$  与直接剥离的  $\text{SiO}_2$  表面间的平衡距离为  $2.60\text{\AA}$ ，结合能为  $-0.033\text{eV}$ ， $\text{MoS}_2$  层和  $\text{SiO}_2$  衬底之间几乎没有电荷转移，它们以较弱的范德华力相结合，以至于衬底  $\text{SiO}_2$  对单层  $\text{MoS}_2$  纳米膜的电子结构几乎没有影响，这点与  $\text{SiO}_2$  衬底能够打开石墨烯的带隙完全不同。我们也考虑了表面重构的  $\text{SiO}_2$  衬底的情况并得出了相似的结果。本章的研究不仅深入理解了  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  的界面特性，并对实验工作是很好的补充。

## 参考文献

- [1] Ishikawa Y., Wada K., Cannon D. D., et al. Strain-induced band gap shrinkage in Ge grown on Si substrate[J]. *Applied Physics Letters* 2003, V82(13), 2044-2046.
- [2] Ghosh R., Fujihara S., Basak D., Studies of the optoelectronic properties of ZnO thin films[J]. *Journal of Electronic Materials* 2006, V35(9), 1728-1733.
- [3] Kamiya K., Umezawa N., Okada S., Energetics and electronic structure of graphene adsorbed on  $\text{HfO}_2(111)$ : Density functional theory calculations[J]. *Physical Review B* 2011, V83 (15).
- [4] Ding J., Wen L. W., Li H. D., et al. First-principles investigation of graphene on the ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  (001) surface[J]. *EPL (Europhysics Letters)* 2013, V104 (1), 17009.
- [5] Shemella P., Nayak S. K., Electronic structure and band-gap modulation of graphene via substrate surface chemistry[J]. *Applied Physics Letters* 2009, V94 (3), 032101.
- [6] Hong X., Posadas A., Zou K., et al. High-mobility few-layer graphene field effect transistors fabricated on epitaxial ferroelectric gate oxides[J]. *Physical review letters* 2009, V102 (13), 136808.
- [7] Ma Y., Dai Y., Guo M., et al. Graphene adhesion on  $\text{MoS}_2$  monolayer: an ab initio study[J]. *Nanoscale*

- 2011, V3 (9), 3883-3887.
- [8] Ma Y., Dai Y., Wei W., et al. First-Principles Study of the Graphene@MoSe<sub>2</sub> Heterobilayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, V115 (41), 20237-20241.
- [9] Ryu S., Liu L., Berciaud S., et al. Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO<sub>2</sub> substrate[J]. *Nano Lett* 2010, V10 (12), 4944-4951.
- [10] Zheng Y., Ni G. X., Toh C. T., et al. Graphene field-effect transistors with ferroelectric gating[J]. *Physical review letters* 2010, V105 (16), 166602.
- [11] Nguyen T. C., Otani M., Okada S., Semiconducting Electronic Property of Graphene Adsorbed on (0001) Surfaces of SiO<sub>2</sub>[J]. *Physical Review Letters* 2011, V106 (10).
- [12] Jung I., Son J., A nonvolatile memory device made of a graphene nanoribbon and a multiferroic BiFeO<sub>3</sub> gate dielectric layer[J]. *Carbon* 2012, V50 (10), 3854-3858.
- [13] S. W. Han, H. Kwon, S. K. Kim, S. Ryu, W. S. Yun, D. H. Kim, J. H. Hwang, J.-S. Kang, J. Baik, H. J. Shin, S. C. Hong, *Physical Review B* 2011, V84, 045409.
- [14] H. Li, G. Lu, Z. Yin, Q. He, H. Li, Q. Zhang, H. Zhang, *small* 2012, V8, 682.
- [15] Kresse G., Hafner J., Ab initio molecular dynamics for metals[J]. *Physical Review B* 1993, V47(1), 558-561.
- [16] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1994, V50, 17953.
- [17] Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput. Mater. Sci.* 1996, V6, 15.
- [18] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B* 1999, V59, 1758.
- [19] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters* 1996, V77, 3865.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 1976, V13, 5188.
- [21] Böker Th., Severin R., Müller A., Band structure of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>: angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations[J]. *Physical Review B* 2001, V64(23), 235305.
- [22] S. W. Han, H. Kwon, S. K. Kim, et al. Band-gap transition induced by interlayer van der Waals interaction in MoS<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B* 2011, V 84, 045409.

## 第 8 章 $\text{LiNbO}_3$ 衬底对单层和双层

### $\text{MoSe}_2$ 电子性质的影响

#### 8.1 引 言

第 7 章我们讨论了  $\text{SiO}_2$  衬底对典型过渡金属硫属化合物  $\text{MoS}_2$  单层膜电子性质的影响。除了  $\text{SiO}_2$  外,近年来铁电材料作为绝缘衬底也引起了人们广泛的关注,特别是石墨烯置于铁电材料上的研究已有不少。石墨烯置于铁电材料衬底上相较于  $\text{SiO}_2$  衬底至少有两个优势:一是铁电材料较高的介电常数使石墨烯具有更高的迁移密度成为可能<sup>[1~2]</sup>;二是铁电体可调的极化可以有效地改变石墨烯的导电态<sup>[3]</sup>。Hong 等人<sup>[2]</sup>研究了多层石墨烯和铁电体构建的场效应晶体管(FET),发现石墨烯中电荷的迁移率要比  $\text{SiO}_2$  作为衬底高一个数量级。另外,Zheng 等人对石墨烯置于铁电体衬底的研究可以用来设计超快永久性存储器或者多态永久性存储器<sup>[4~6]</sup>。Song 等人<sup>[7]</sup>也发现石墨烯-铁电体晶体管(FET)具有反磁滞行为。Raghavan 等人<sup>[8]</sup>报道了石墨烯-铁电体 FET 具有较高的磁滞和较好的界面性能,这很有益于电子器件的应用。Jung 等人<sup>[9]</sup>将半导体的石墨烯纳米带置于多铁性材料  $\text{BiFeO}_3$  表面,结果发现  $\text{BiFeO}_3$  的铁电滞后引起了 FET 不对称的磁滞现象。这些研究很自然地激起我们对 TMDs 原子薄膜与铁电材料界面特性的研究。 $\text{LiNbO}_3$  是自然界中几乎具有最大自发极化的铁电材料,可以达到  $70\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[10]</sup>,它的居里温度约为  $1470\text{K}$ <sup>[11]</sup>,而且  $\text{LiNbO}_3$  与石墨烯和 TMDs 同属于六角晶系,可以方便地建立原子尺度的模型。Jun Ding 等人<sup>[12]</sup>已经研究了  $\text{LiNbO}_3$  对双层石墨烯能带结构的影响,发现  $\text{LiNbO}_3$  对石墨烯的电子性质有着显著的影响,其极化电场可以使石墨烯打开  $311\text{meV}$  的带隙;但是,如果  $\text{LiNbO}_3$  的表面被 H 原子钝化,极化电场被界面处的电荷所屏蔽,那么石墨烯又恢复成自由状态下的能带结构。为此,本章我们研究  $\text{LiNbO}_3$  作为绝缘衬底对  $\text{MoSe}_2$  纳米膜电子结构的影响作用。由于  $\text{MoSe}_2$  与  $\text{MoS}_2$  具有相似的物理性质,而与  $\text{MoS}_2$  相比, $\text{MoSe}_2$  与  $\text{LiNbO}_3$  的晶格失配更小,所以我们选取  $\text{MoSe}_2$  作为研究对象,包括单层和双层纳米膜。为了叙述方便,本章中单层和双层  $\text{MoSe}_2$  置于  $\text{LiNbO}_3$  表面的结构,我们分别用  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  和  $2\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  来表示。

#### 8.2 计算模型和方法

##### 8.2.1 计算模型

本节的研究选取  $\text{LiNbO}_3$  的 (0001) 面作为衬底表面。关于  $\text{LiNbO}_3$  (0001) 的表面

特征虽然有一些争论<sup>[13~14]</sup>,但是在实际应用中需要原子平面的表面,参考其他文献的报道,我们选取 Nb 裸露的表面置放  $\text{MoSe}_2$  薄膜。图 8.1 描述了  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  和  $2\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  的结构图形,其中图 8.1(a)和(b)分别为  $\text{MoSe}_2$  单层膜置于 Nb 原子裸露的和 Nb 原子被一个 H 原子钝化的  $\text{LiNbO}_3$  (0001) 表面的结构,图 8.1(c)为  $\text{MoSe}_2$  双层膜置于 Nb 裸露的  $\text{LiNbO}_3$  (0001) 表面的结构。这些计算模型中包含 6 层  $\text{LiNbO}_3$ , 其下表面被 H 原子钝化。计算过程中,我们用最下面一层 Se 原子与  $\text{LiNbO}_3$  (0001) 表面上 Nb 原子间的距离来表示单层和双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜与  $\text{LiNbO}_3$  衬底间的距离。

对于双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜,由于两层间相对位置的不同而存在多种构形,例如,刘启航等人<sup>[15]</sup>在研究外加电场对双层  $\text{MoS}_2$  纳米膜能带结构的调控时,就研究了 5 种不同的双层  $\text{MoS}_2$  结构。本节的模型中我们采用的双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜的结构与  $\text{MoSe}_2$  块体材料结构相同,即为直接从  $\text{MoSe}_2$  块体材料中剥离出的双层结构,这也是相对最稳定的构形,如图 8.1(c)所示,上面一层中的 Se 原子位于下面一层中 Mo 原子的正上方。该结构与本书第 3 章中研究的双层纳米膜结构相同。

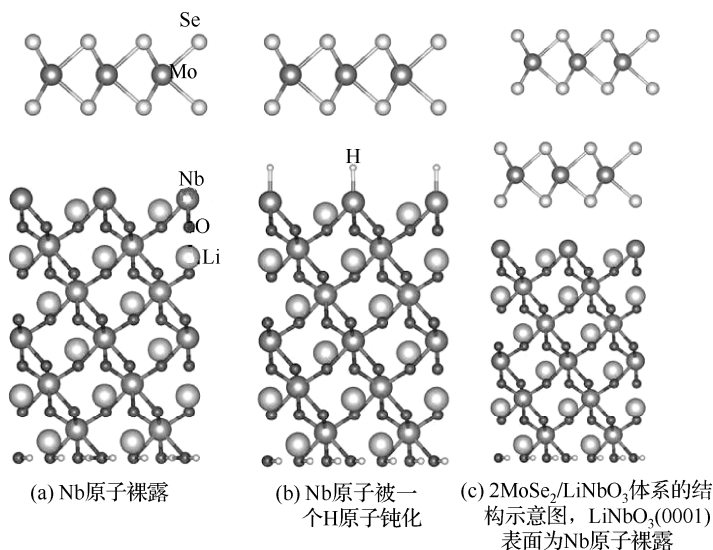


图 8.1  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  体系的结构示意图

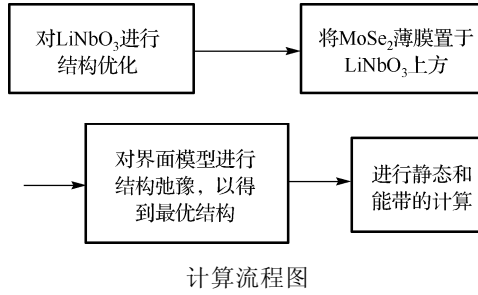
在构建  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  界面模型前,我们首先对  $\text{MoSe}_2$  纳米膜和  $\text{LiNbO}_3$  进行了结构弛豫。单层和双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜优化后的晶格常数分别为  $a=3.251\text{\AA}$  和  $a=3.249\text{\AA}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  优化后的晶格参数为  $a=5.028\text{\AA}$ 、 $c=13.596\text{\AA}$ 。为此,我们选取  $3\times 3$  的  $\text{MoSe}_2$  纳米膜与  $2\times 2$  的  $\text{LiNbO}_3$  构建模型。为了避免  $\text{MoSe}_2$  晶格畸变产生的应力对其电子结构的影响,我们选取让衬底  $\text{LiNbO}_3$  产生晶格畸变来匹配  $\text{MoSe}_2$  的晶格,  $\text{LiNbO}_3$  与单层和双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜间的晶格失配率分别为 3.0%和 3.06%。

## 8.2.2 计算方法

本章所涉及的所有几何结构的优化和电子结构特性的计算均采用基于密度泛函理论



平面波赝势方法的 VASP 软件包<sup>[16-17]</sup>, 采用投影扩充波 (PAW) 赝势描述电子和离子间的相互作用<sup>[18]</sup>, 电子间的交换关联作用则采用 LDA 交换关联势来处理<sup>[19]</sup>。Se 的 4s 4p, Mo 的 4d 5s, Li 的 1s 和 Nb 的 4p 电子被作为价电子。布里渊区  $K$  的取样采用 Monkhorst-Pack (MP) 方法<sup>[20]</sup>。对于所有的计算, 平面波截断能均取 500eV。结构弛豫采用共轭梯度运算方法, 离子运动收敛精度为 0.01eV/Å。电子受力计算自洽收敛精度为  $10^{-5}$ eV。态密度计算采用修正的四面体方法,  $K$  点网格取样采用较为密集的  $5 \times 5 \times 1$ , 以确保得到精确的电荷密度和态密度。另外, 为了避免 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜与相邻周期内的衬底间存在相互作用, 计算过程中我们设置了 15Å 的真空层。



### 8.3 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 和 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 结构的稳定性

我们首先讨论 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜置于 LiNbO<sub>3</sub> (0001) 表面的稳定性。稳定性仍然由应变能、黏合能和结合能来判定, 应变能  $E_{\text{strain}}$  和黏合能  $E_{\text{ad}}$  可以分别通过下面两式计算:

$$E_{\text{strain}} = (E_{\text{MoSe}_2} + E_{\text{LiNbO}_3}) - (E'_{\text{MoSe}_2} + E'_{\text{LiNbO}_3}) \quad (8.1)$$

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3} - (E_{\text{MoSe}_2} + E_{\text{LiNbO}_3}) \quad (8.2)$$

式中,  $E_{\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3}$ 、 $E_{\text{MoSe}_2}$  和  $E_{\text{LiNbO}_3}$  分别为 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 杂化体系、与杂化体系具有相同的晶格常数  $a$  的 MoSe<sub>2</sub> 和 LiNbO<sub>3</sub> 的能量,  $E'_{\text{MoSe}_2}$  和  $E'_{\text{LiNbO}_3}$  分别为自由状态的 MoSe<sub>2</sub> 和 LiNbO<sub>3</sub> 的能量。结合能为应变能和黏合能之和。计算结果列在表 8.1 中。由于 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜和 LiNbO<sub>3</sub> 衬底间的晶格失配, 虽然 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 的应变能为负, 但是 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 的应变能却为正值, 又由于晶格失配率较小, 所以应变能数值也较小。但是, 表 8.1 显示两种情况下的黏合能均为负值, 表明这两种界面结构都比较容易形成, 换句话说, 在实验上单层和双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜都比较容易置放于 LiNbO<sub>3</sub> 衬底之上, 而且, 黏合能的绝对值比较大, 很容易补偿 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 正的应变能, 所以我们看到两种结构的结合能均为负值。这意味着单层和双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜置于 LiNbO<sub>3</sub> 表面上的结构都是稳定的。

表 8.1 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 和 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 的应变能、黏合能和结合能(eV/unit-cell)

	MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub>	2MoSe <sub>2</sub> /LiNbO <sub>3</sub>
Strain energy	-0.035	0.128
Adhesive energy	-0.660	-0.743
Binding energy	-0.695	-0.615

8.4 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 和 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 的电子结构

这里我们主要关心的是 LiNbO<sub>3</sub> 表面对 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜电子结构的影响，即在 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用下，MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的能带结构会发生什么样的变化。我们首先研究 LiNbO<sub>3</sub> 衬底对单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜能隙的影响。在计算能带结构之前，首先对所研究的模型进行结构优化。对于 Nb 原子裸露的 LiNbO<sub>3</sub> 表面，即对于图 8.1(a)的结构，结构弛豫后，单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜与 LiNbO<sub>3</sub> 表面间的距离为 2.60Å，NbSe<sub>2</sub> 中 Se-Nb 的键长有两种分别为 2.61Å 和 2.58Å。可见单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜与 LiNbO<sub>3</sub> 表面间的距离与 Se-Nb 键长相当，那么它们之间就有可能存在较强的相互作用，从而影响到单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙，我们下面将给出详细的讨论。

为了研究 LiNbO<sub>3</sub> 表面对 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜能带结构的影响，图 8.2 描述了 MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 体系两组分的能态密度，其中图 8.2(a)和(b)分别对应 LiNbO<sub>3</sub> 表面为 Nb 原子裸露和 Nb 被一个 H 钝化的情况。由图 8.2(a)可知，在 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用下，单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙值为 1.026eV，明显小于我们计算的孤立单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙值 1.614eV，说明 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用引起了单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜带隙的减小。我们还看到，虽然 LiNbO<sub>3</sub> 的价带位于距离单层 MoSe<sub>2</sub> 价带 1.58eV 处，但是它们的导带底之间的差值很小，为 0.03eV，这意味着它们之间可能存在电荷转移，下面我们也通过计算差分电荷密度证明这一点。当 LiNbO<sub>3</sub> 表面被一个 H 原子钝化时，对应图 8.1(b)的结构模型，结构优化后 H 原子位于 Nb 原子上方 1.79Å 处，单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜位于 H 原子上方 2.66Å 处，那么临近的 Se 和 Nb 原子间的距离则比 Se-Nb 键长大很多。图 8.2(b)显示了当 LiNbO<sub>3</sub> 表面被一个 H 原子钝化时，单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙增大至 1.568eV，仅比孤立单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙小 0.046eV，可以说单层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙几乎没有受到衬底的影响。此时 LiNbO<sub>3</sub> 的价带和导带分别位于距离单层 MoSe<sub>2</sub> 的价带和导带 1.34eV 和 0.48eV 处，它们之间是否存在电荷转移还需要通过其他方法来确定。

为了分析 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用对单层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜能隙影响的原因，我们计算了 LiNbO<sub>3</sub> 表面有 H 钝化和无 H 钝化两种体系的电荷差分密度并描述在图 8.3 中，其中图 8.3(a)和(b)分别对应 Nb 裸露和 H 钝化 LiNbO<sub>3</sub> 表面的情况。为了使图形看起来美观，这里仅显示出 LiNbO<sub>3</sub> 表面处 3 层 Nb 原子，下面 3 层没有显示，当然这些区域的电荷密度分布是没有发生变化的。从图 8.3(a)中可以看出，LiNbO<sub>3</sub> 表面和单层 MoSe<sub>2</sub> 间存在较多的电荷转移，MoSe<sub>2</sub> 中上面一层 Se 原子的电荷密度分布几乎没有发生变化，电荷转移主要发生在下层 Se 原子和 LiNbO<sub>3</sub> 表面之间。这也意味着单层 MoSe<sub>2</sub> 和 LiNbO<sub>3</sub> 表面间存

在较强的相互作用，以至于单层  $\text{MoSe}_2$  的能隙减小。图 8.3(b)显示当  $\text{LiNbO}_3$  表面被一个 H 原子钝化时， $\text{LiNbO}_3$  表面和单层  $\text{MoSe}_2$  间没有电荷转移的产生，它们之间的相互作用则为很弱的范德华力作用，因此  $\text{LiNbO}_3$  衬底对单层  $\text{MoSe}_2$  的能隙几乎没有影响。

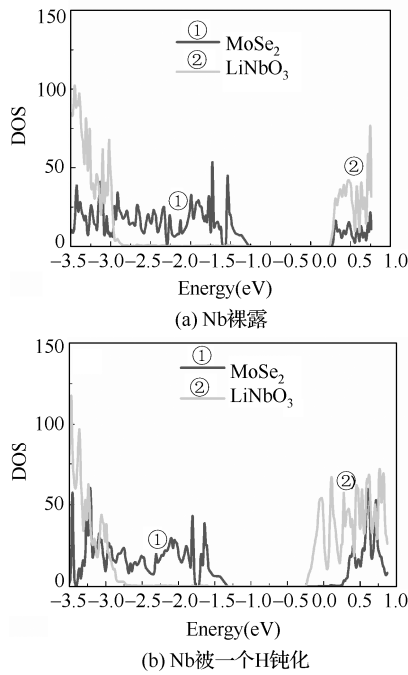


图 8.2  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  体系中两组分的能态密度

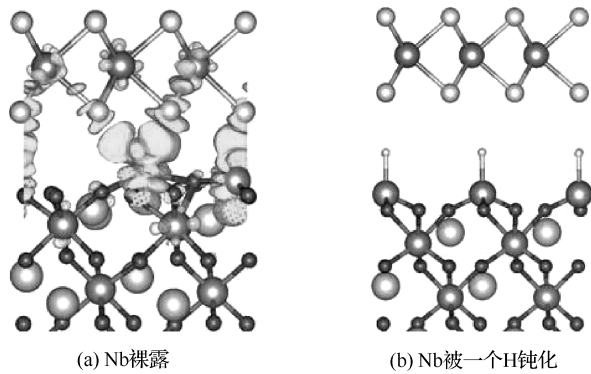


图 8.3  $\text{MoSe}_2/\text{LiNbO}_3$  体系的电荷差分密度

下面我们又研究了  $\text{LiNbO}_3$  衬底对双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜能隙的影响。对应于图 8.1(c) 中的结构，优化后双层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜与  $\text{LiNbO}_3$  表面间的距离为  $2.58\text{\AA}$ ，与  $\text{Se-Nb}$  键长相当，那么  $\text{MoSe}_2$  与  $\text{LiNbO}_3$  表面间可能存在较强的相互作用，在此作用下双层  $\text{MoSe}_2$  的能带结构可能发生变化。此时两层  $\text{MoSe}_2$  纳米膜的层间距离为  $6.46\text{\AA}$ ，比其孤立状态下  $6.403\text{\AA}$  的层间距略大。

为了进一步研究  $\text{LiNbO}_3$  表面对  $\text{MoSe}_2$  纳米膜能带结构的影响，我们计算了

2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 体系两组分的能态密度，如图 8.4 所示，其中图 8.4(a)和(b)分别对应 LiNbO<sub>3</sub> 表面为 Nb 原子裸露和 Nb 被一个 H 钝化的情况。这里对于双层 MoSe<sub>2</sub> 组分，我们给出的是两层 MoSe<sub>2</sub> 各自的能态密度，靠近 LiNbO<sub>3</sub> 表面的称为第一层，用 1MoSe<sub>2</sub> 来表示，远离 LiNbO<sub>3</sub> 表面的称为第二层，用 2MoSe<sub>2</sub> 来表示。由图 8.4(a)可知：（1）在 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用下，双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜中两层 MoSe<sub>2</sub> 的能态密度明显不同。第一层能隙较小为 0.768eV，第二层能隙较大为 1.452eV，介于孤立单层和双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的带隙之间。这表明 LiNbO<sub>3</sub> 衬底对很大程度上影响了 MoSe<sub>2</sub> 的能带结构，并且对第一层 MoSe<sub>2</sub> 的影响较大。（2）双层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙值为 0.679eV，而我们计算的孤立双层 MoSe<sub>2</sub> 的能隙值 1.147eV，说明 LiNbO<sub>3</sub> 衬底的作用引起了双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜带隙的减小。（3）虽然 LiNbO<sub>3</sub> 的价带位于距离单层 MoSe<sub>2</sub> 价带 1.50eV 处，但是它们的导带底的能级相同，这意味着它们之间可能存在电荷转移，下面我们也通过计算差分电荷密度证明这一点。当 LiNbO<sub>3</sub> 表面被一个 H 原子钝化时（其结构没有给出），结构优化后 H 原子位于 Nb 原子 1.78Å 处，双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜位于 H 原子上方 2.44Å 处，临近的 Se 和 Nb 原子间的距离要比 Se-Nb 键长大很多。双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的层间距为 6.44Å，略大于孤立状态下双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的层间距。图 8.4(b)表明当 H 原子钝化 LiNbO<sub>3</sub> 表面后，两层 MoSe<sub>2</sub> 具有相似的能态密度及相似的能隙。而且双层 MoSe<sub>2</sub> 的带隙值为 1.140eV，略小于孤立的双层 MoSe<sub>2</sub> 的带隙 1.147eV。可以说当 Nb 原子裸露的 LiNbO<sub>3</sub> 表面被 H 原子钝化后，双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的能隙几乎又恢复到了孤立状态下的数值。

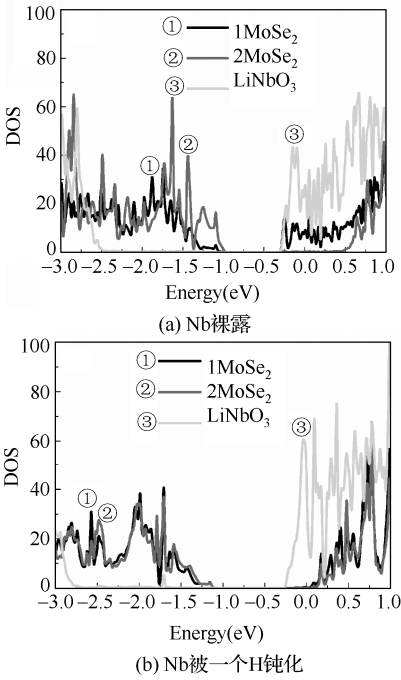


图 8.4 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 体系中两组分的能态密度，MoSe<sub>2</sub> 和 2MoSe<sub>2</sub> 分别代表靠近和远离 LiNbO<sub>3</sub> 表面的 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜

为了进一步分析 LiNbO<sub>3</sub> 衬底对双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜能隙影响的原因，我们计算了 LiNbO<sub>3</sub> 表面有 H 钝化和无 H 钝化两种体系的电荷差分密度，如图 8.5 所示，其中图 8.5(a) 和(b)分别对应 Nb 裸露和 H 钝化 LiNbO<sub>3</sub> 表面的情况。同样这里仅显示出了 LiNbO<sub>3</sub> 表面附近三层 Nb 原子。从图 8.5(a)中可以看出，当双层 MoSe<sub>2</sub> 置于 Nb 原子裸露的 LiNbO<sub>3</sub> 表面时，第二层 MoSe<sub>2</sub> 的电荷密度分布几乎不受影响，第一层 MoSe<sub>2</sub> 和衬底表面间存在大量的电荷转移。第一层 MoSe<sub>2</sub> 中除了上面一层 Se 原子，下面 Se 原子和 Mo 原子的电荷密度及衬底表面的电荷密度都发生了很大变化，说明 MoSe<sub>2</sub> 与衬底表面间存在较强的相互作用。为此，我们可以说 LiNbO<sub>3</sub> 表面和 MoSe<sub>2</sub> 间的电荷转移引起了 MoSe<sub>2</sub> 能带结构的变化。图 8.5(b)表明当 LiNbO<sub>3</sub> 表面被 H 原子钝化时，MoSe<sub>2</sub> 与 LiNbO<sub>3</sub> 表面间没有发生电荷转移，两层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的电荷密度都没有发生变化，意味着 MoSe<sub>2</sub> 与 LiNbO<sub>3</sub> 表面间的作用较弱。在这种情况下，MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的能带结构受衬底的影响很小，以至于其能隙也恢复至孤立状态下的数值。

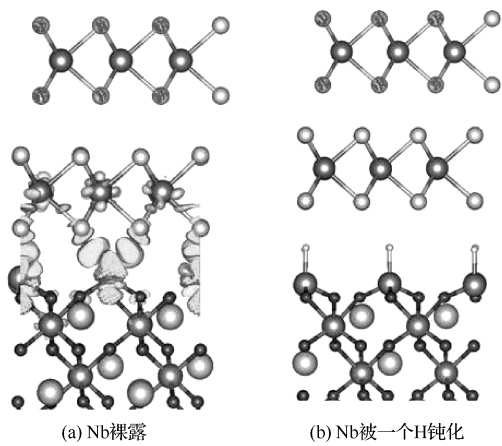


图 8.5 2MoSe<sub>2</sub>/LiNbO<sub>3</sub> 体系的电荷差分密度

## 8.5 本章小结

本章主要研究了 LiNbO<sub>3</sub> 衬底对单层和双层 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜电子结构的影响作用，选取 Nb 原子裸露的 LiNbO<sub>3</sub> (0001) 面作为衬底表面。计算结果表明由于 LiNbO<sub>3</sub> (0001) 表面与 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜间存在较大的电荷转移，以至于 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的电子结构受到较大影响，导致其带隙较小。而当 LiNbO<sub>3</sub> (0001) 表面被一个 H 原子钝化时，MoSe<sub>2</sub> 纳米膜与 LiNbO<sub>3</sub> 表面之间则没有电荷转移产生，它们以较弱的范德华力相结合，以至于衬底 LiNbO<sub>3</sub> 对 MoSe<sub>2</sub> 纳米膜的能隙几乎没有影响。

## 参 考 文 献

[1] Chen F., Xia J., Ferry D. K. and Tao N., Dielectric screening enhanced performance in graphene FET,

- Nano Letters, 9 (2009) 2571-2574.
- [2] Hong X., Posadas A., Zou K., Ahn Ch., Zhu J., High-mobility few-layer graphene field effect transistors fabricated on epitaxial ferroelectric gate oxides, *Physical review letters*, 102 (2009), 136808.
- [3] Strikha M. V., Non-volatile memory and IR radiation modulators based upon graphene-on-ferroelectric substrate: A review, *Ukrainian Journal Physical Optics*, 13 (2012) S5-S26.
- [4] Zheng Y., Ni G. X., Toh C. T., Toh C. T., Tan C. Y., Yao K., Özyilmaz B., Graphene field-effect transistors with ferroelectric gating, *Physical review letters*, 105 (2010), 166602.
- [5] Zheng Y., Ni G. X., Toh C. T., Zeng M. G., Chen S. T., Yao K., Özyilmaz B., Gate-controlled nonvolatile graphene-ferroelectric memory, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 163505.
- [6] Zheng Y., Ni G. X., Bae S., Cong C. X., Kahya O., Toh C. T., Kim H. R., Im D., Yu T., Ahn J. H., Hong B. H., Özyilmaz B., Wafer-scale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics, *Europhysics Letters*, 93 (2011) 17002-17005.
- [7] Song E. B., Lian B., Kim S. M., Lee S., Chung T. K., Wang M. S., Zeng C. F., Xu G. Y., Wong K., Zhou Y., Rasool H. I., Seo D. H., Chung H. J., Heo J., Seo S. and Wang K. L., Robust bi-stable memory operation in single-layer graphene ferroelectric memory, *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 042109.
- [8] Raghavan S., Stolichnov I., Setter N., Heron J. S., Tosun M. and A. Kis, Long-term retention in organic ferroelectric-graphene memories, *Applied Physical Letters*, 100 (2012) 666.
- [9] Jung I., Son J., A nonvolatile memory device made of a graphene nanoribbon and a multiferroic BiFeO<sub>3</sub> gate dielectric layer, *Carbon*, 50 (2012) 3854-3858.
- [10] Guo C., Zou H. M., Pu S. Z., Li M. Y., Cao J. F., Polarity determination of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> crystals and BiFeO<sub>3</sub> thin films by the convergent beam electron diffraction technique, *Materials Characterization*, 61 (2010) 859-865.
- [11] Yun Y., Kampschulte L., Li M., Liao D. and Altman E. I., Effect of Ferroelectric Poling on the Adsorption of 2-Propanol on LiNbO<sub>3</sub>(0001), *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13951-13956.
- [12] Ding J., Wen L. W., Li H. D., Kang X. B., Zhang J. M., First-principles investigation of graphene on the ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> (001) surface, *Europhysics Letters*, 104 (2013) 17009.
- [13] Tabata K., Choso T., Nagasawa Y., The topmost structure of annealed single crystal of LiNbO<sub>3</sub>, *Surface Science*, 408 (1998) 137-145.
- [14] Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., Kasaya M. A., Kuwahara Y., Aono M., Structure of Atomically Smoothed LiNbO<sub>3</sub> (0001) Surface, *Japanese Journal of Applied Physics*, 43 (2004) 2057-2060.
- [15] Liu Q., Li L., Li Y., Gao Z., Chen Z., Lu J., Tuning Electronic Structure of Bilayer MoS<sub>2</sub> by Vertical Electric Field: A First-Principles Investigation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012), 21556-21562.
- [16] Blöchl P. E., Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50(1994) 17953.

- 
- [17] Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6(1996) 15.
- [18] Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59(1999) 1758.
- [19] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77(1996) 3865.
- [20] Monkhorst H. J., Pack J. D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13(1976) 5188.

# 反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可，复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为；歪曲、篡改、剽窃本作品的行为，均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人应承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序，保护权利人的合法权益，我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为，本社将奖励举报有功人员，并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话：(010) 88254396；(010) 88258888

传 真：(010) 88254397

E-mail: dbqq@phei.com.cn

通信地址：北京市海淀区万寿路 173 信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编：100036